Über Chemisorption von Metallen auf reinen polykristallinen Wolframoberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Georg Wahl
aus Schwerin/M.

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Über Chemisorption von Metallen auf reinen polykristallinen Wolframoberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Georg Wahl
aus Schwerin/M.

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/L. als

Dissertation angenommen am: 2. Juli 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 2.Juli 1969
Berichterstatter: Prof. Dr. W. Walcher
Mitberichterstatter: Prof. Dr. S. Grossmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Vorwort	5
1.1 Aufgabenstellung	5
1.2 Vorbemerkungen	7
2 Meßergebnisse und empirische Beschreibung der Chemisorption	13
2.1 Die Ladung des Adsorpt und damit verbundene Erscheinungen	13
2.1.1 Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bei Adsorption	13
2.1.2 Das Dipolmoment	19
2.1.3 Empirische Darstellung des Dipolmomentes	22
2.1.4 Vorzeichen des Dipolmomentes	31
2.1.5 Die Ladung des Adsorpt	35
2.1.6 Die relative Ladung des Adsorpt und empirische Beziehungen aus der Quantenchemie	36
2.2 Die Adsorptionsenergie	41
2.2.1 Meßergebnisse	41
2.2.2 Empirische Beschreibung der Adsorption	48
2.2.2.1 Beschreibung der Chemisorption durch elektrostatische Kräfte	48
2.2.2.2 Beschreibung der Chemisorption durch ionisch-metallische Resonanz	54
2.2.2.3 Beschreibung der Chemisorption durch ionisch-kovalente Resonanz	62
2.2.2.4 Diskussion und Kritik bekannter empirischer Theorien der Resonanzbindung	64
2.2.2.4.1 Verfahren von Eley-Stevenson	64
2.2.2.4.2 Methoden von Higuchi und Brodd	69
2.2.2.4.3 Verfahren von Levine-Gyftopoulos	73
2.3 Der präexponentielle Faktor	77
3 Quantentheoretische Verfahren	84
3.1 Grimley-Joutecky-Verfahren	84
3.2 Toya-Verfahren	86
3.3 Statistische Modellannäherung	90
3.3.1 Vorbemerkungen	90

3.3.2 Die Elektronendichten 91
3.3.3 Die Energie 97
3.3.3.1 Die Coulombenergie 98
3.3.3.2 Die Kinetische und die Austauschenergie 102
3.3.3.3 Die Weizsäcker-Korrektur 104
3.3.4 Das Rechenprogramm-- Kurzbeschreibung 107
3.3.5 Berechnung der Chemisorption 108
3.3.5.1 Die Elektronendichten der Atome 108
3.3.5.2 Berechnung von $E_{Ges}(d)$, E_a, ν_o, d_o für Adsorption auf Wolfram 115

4 Zusammenfassung und Ausblick 123

5 Literatur 125

6 Figurenverzeichnis 131

7 Tabellenverzeichnis 133

8 Abkürzungsverzeichnis 134

1 Vorwort

1.1 Aufgabenstellung

Eine ausführliche Diskussion der Chemisorption von Metallen an Metalloberflächen ist heute notwendig, da in den letzten Jahren die Adsorptionsenergien mehrerer Atomarten an Wolframoberflächen gemessen worden sind. In der 1968 erschienenen Monographie von H. MOESTA über Metalladsorption auf Metallen fehlt eine solche Diskussion. Den älteren Monographien über dieses Gebiet fehlte das Meßmaterial. (HAYWARD), (GUNDRY 1960), (KAMINSKY), (DE BOER).

Ein Blick auf Tab.3 zeigt, daß in den letzten Jahren z.B. die bis dahin unbekannten Adsorptionsenergien von Fe, Au, Cr, Mn, In, Hg und Cd an Wolfram gemessen worden sind. Bis in die 60iger Jahre waren nur die Chemisorptionsenergien der wichtigsten Alkalien und Erdalkalien untersucht. Trotz dieser Meßergebnisse fehlen noch wichtige Messungen, es existieren z.B. nur wenige Messungen von Einkristallflächen und von Oberflächen anderer Metalle.

In dieser Arbeit werden wir nur die Chemisorption an Wolframoberflächen behandeln und auf die Abhängigkeit der Chemisorption vom Adsorbens und von der Kristallebene nur am Rande eingehen. Es erscheint zunächst willkürlich, die wenigen Messungen (MOESTA) an anderen Metalloberflächen zu vernachlässigen. Der Sinn ist aber darin zu sehen, daß sich eventuell das Verständnis der Chemisorption an anderen Oberflächen ergibt, wenn die Chemisorption an Wolframoberflächen verstanden worden ist. Wir gehen in dieser Arbeit nur auf die Chemisorption an reinen Oberflächen ein. Rein soll hier bedeuten, daß die Wechselwirkung der nicht zum Adsorbens gehörenden adsorbierten Fremdatome untereinander vernachlässigbar ist. Daher verzichten wir auf eine Diskussion aller Phänomene, die mit der Wechselwirkung verbunden sind. Wir werden uns mit folgenden Erscheinungen an der Oberfläche beschäftigen:

1.) der Ladung des adsorbierten Teilchens, welche sich in einer Änderung der Austrittsarbeit und mikroskopisch in der

Bildung eines Oberflächendipolmomentes äußert.

2.) dem präexponentiellen Faktor in der Frenkelgleichung. Er ist gleich der reziproken Lebensdauer der Adteilchen an der Oberfläche bei unendlich hoher Temperatur.

3.) der Adsorptionsenergie der adsorbierten Teilchen. Besonders ausführlich gehen wir auf die Adsorptionsenergie ein.

Die Arbeit besteht aus zwei Hauptteilen und einem Anhang. Im ersten Teil (Abschnitt 2) werden wir die heutigen Kenntnisse über die drei genannten Phänomene mitteilen und in Anlehnung an die Methoden der empirischen Quantenchemie (PAULING) (PREUß) funktionale Zusammenhänge mit anderen chemischen Eigenschaften suchen. Ansätze zu solchen Untersuchungen sind in den in diesem Teil erwähnten Arbeiten schon vorhanden. Die meisten bisher diskutierten Zusammenhänge gewinnen ihre wesentliche Rechtfertigung aus ihrer Gültigkeit in der Chemie der homogenen Phase. Sie sind meist nicht ausreichend an den experimentellen Ergebnissen der Chemisorption an Oberflächen geprüft. Wir stellen uns in diesem Abschnitt besonders die Aufgabe, alle empirischen Gleichungen, die z.T. von uns gewonnen wurden und z.T. von anderen Autoren aufgestellt wurden, an hand des experimentellen Materials zu prüfen.

Im zweiten Teil (Abschnitt 3) gehen wir auf mikroskopische Theorien der Adsorption ein. Wir behandeln zunächst kurz die Theorien der Chemisorption von GRIMLEY-KOUTECKY und TOYA und beschreiben dann in einem von uns aufgestellten einfachen statistischen Modell die Chemisorption an Metalloberflächen. Das Modell stellt eine Übertragung der Theorie der chemischen Bindung dar, wie sie von GOMBAS entwickelt worden ist. Wir können von diesem Modell nicht erwarten, daß Valenzelektroneneffekte richtig wiedergegeben werden. Wir werden aber sehen, daß sich die Chemisorption in diesem Modell verstehen läßt. Die Vibrationsfrequenzen senkrecht zur Oberfläche und die Adenergien ergeben sich in der erwarteten Größenordnung. Elektronenaustrittsarbeitsänderungen lassen sich nicht beschreiben.

ie Rechnungen wurden an der Tr4 in Marburg durchgeführt.

.2 Vorbemerkungen

n diesem Abschnitt gehen wir auf einige Begriffe ein, deren ebrauch nicht allgemein üblich ist, die in unserer Arbeit edoch verwendet werden.

.) Auf Empfehlung der IUPAC, Physic.Chem.Div.,Commission on olloid and Surface Chemistry sollen bei Adsorptionsvorgängen olgende Bezeichnungen verwendet werden:

) Adsorptiv. Die zu adsorbierenden Teilchen. Im folgenden verstehen wir unter Adsorptiv immer die Atome in der Gasphase, die wir abkürzend mit Av (Adsorptiv) bezeichnen. Zweiatomige Moleküle nennen wir entsprechend Av_2. Die Indizierung Av weist darauf hin, daß die indizierte Größe eine Eigenschaft des Adsorptiv bezeichnet. z.B.:

$\overset{\gamma}{\underset{\downarrow}{}}$Av Elektronenaustrittsarbeit des Adsorptivmetalls
$\overset{\downarrow}{\underset{}{}}$Av Ionisierungsenergie des Adsorptiv

) Adsorbens. Unter Adsorbens wird jene Komponente verstanden, auf deren Oberfläche adsorbiert wird. Bei uns ist das Adsorbens immer ein Metall insbesondere Wolfram.
Das Adsorbens kürzen wir mit As (Adsorbens) ab z.B.:

$\overset{\gamma}{}$As Elektronenaustrittsarbeit des Adsorbens.

Wenn auf die Reinheit der Adsorbensoberfläche besonders hingewiesen werden soll, wird ein Index"rein" angefügt z.B.:

$\overset{\gamma}{}$Asrein

) Adsorpt.- Die Adsorbierte Komponente. Wir kürzen sie mit At ab und nennen sie manchmal auch Adteilchen oder Adzustand.

) Adsorbat.- Der Komplex Adsorbens-Adsorpt.

2.) Die Elektronegativität. Man unterscheidet zwischen der Paulingschen bzw. relativen Elektronegativität und der Mullikenschen bzw. absoluten Elektronegativität.

Von PAULING ist die 'Paulingsche' Elektronegativität χ^P erstmalig eingeführt worden, um die heteropolare Bindungsenergie von Zweiermolekülen AB berechnen zu können. Es ergab sich für einwertige Bindungen folgender zugleich χ^P definierende Zusammenhang:

$$\frac{D(AB)}{eV} = \frac{1}{2}\left[\frac{D(A2)}{eV} + \frac{D(B2)}{eV}\right] + \left[\frac{\chi_A^P}{eV} - \frac{\chi_B^P}{eV}\right] \qquad (V1)$$

$$\frac{D(AB)}{\text{kcal mol}^{-1}} = \frac{1}{2}\left[\frac{D(A_2)}{\text{kcal mol}^{-1}} + \frac{D(B2)}{\text{kcal mol}^{-1}}\right] + 23\left[\frac{\chi_A^P}{eV} - \frac{\chi_B^P}{eV}\right]^2$$

χ_A^P bzw. χ_B^P sind die Paulingschen Elektronegativitäten der Atome A und B. D(AB) soll die Dissoziationsenergie der Moleküle AB sein. Um die Eindeutigkeit der Elektronegativität zu gewährleisten, ist von PAULING die Elektronegativität von Wasserstoff

$$\chi_H^P = 2{,}1 \text{ eV}$$

gewählt worden. Im Unterschied zu PAULING betrachten wir die Elektronegativität als physikalische Größe (Maßzahl und Einheit). In Fig. 8 sind die von PAULING bestimmten Elektronegativitäten χ^P in Abhängigkeit von der Ordnungszahl angegeben. Von MULLIKEN 1934 ist zwischen der durch (V1) definierten Paulingschen Elektronegativität χ^P und der Summe aus Ionisierungsenergie I und Elektronenaffinität A folgender Zusammenhang gefunden worden:

$$\chi^P = 0{,}356 \; \frac{I + A}{2} \qquad (V2)$$

Die Größe (I+A)/2eV nennt man Mullikensche oder absolute Elektronegativität. Wir wollen die Mullikensche Elektronegativität χ^M ($= \chi^{\text{Mulliken}}$) als physikalische Größe auffassen und definieren:

$$\chi^M = \frac{I + A}{2} \qquad (V3).$$

er Zusammenhang zwischen Paulingscher Elektronegativität
χ^P und Mullikenscher Elektronegativität χ^M ist dann durch
olgende Formel gegeben:

$$\chi^P = 0{,}356\ \chi^M \qquad (V4)$$

it Hilfe der Mullikenschen Definition (V3) kann man für be-
iebige Systeme Elektronegativitäten definieren:

2. Mullikensche Elektronegativität = Energie, die aufzuwenden ist, um ein Elektron aus dem System zu entlassen + Energie, die frei wird, wenn das System ein Elektron aufnimmt. (V5)

ie Paulingsche Elektronegativität ist nach Gl.(V4) zu be-
echnen. Es können z.B. folgende Elektronegativitäten gebil-
et werden:

a) Elektronegativitäten von Atomgruppen z.B.: CO, CH_3 (HINZE 1968)
b) Elektronegativitäten von Valenzzuständen (HINZE 1968)
c) Elektronegativität von Metallen (BROEDER 1956). Diese Größe nennen wir Metallelektronegativität χ^{MM} ($= \chi^{M\ Metall}$) bzw. χ^{PM} ($= \chi^{P\ Metall}$). Die Mullikensche Metallelektronegativität ist gleich der Elektronenaustrittsarbeit :

$$\chi^{MM} = \varphi \qquad (V6)$$

Die Paulingsche Elektronegativität ist dann:

$$\chi^{PM} = 0{,}356\varphi \qquad (V7)$$

oll im weiteren Text nur auf die Elektronegativität hinge-
iesen werden und zwischen Paulingscher und Mullikenscher Elek-
ronegativität nicht unterschieden werden, so benutzen wir als
bkürzung den Buchstaben χ ohne obere Indices M bzw. P.

3.) Die Frenkelgleichung und die Langmuirgleichung. In diesem Abschnitt gehen wir auch auf die Bestimmung des präexponentiellen Faktors k_o und der Adsorptionsenergie E_a durch Desorptionsmessungen ein, da das im Abschnitt 2.2 zu weit führen würde.

Sowohl die Ionen- als auch die Atomdesorptionsstromdichte j^+ bzw. j^o von Metalloberflächen wird bei Metalladsorpten durch die sogenannte Frenkelgleichung beschrieben (FRENKEL 1924)

$$j^+ = P^+\sigma \qquad j^o = P^o\sigma \tag{V8}$$

wobei σ die Oberflächendichte der adsorbierten Teilchen ist.

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der adsorbierten Teilchen}}{\text{Oberfläche}}$$

Die Desorptionswahrscheinlichkeiten P^o und P^+ sind für kleine Bedeckungen unabhängig von der Bedeckung (bei Cs z.B. : $\sigma < 10^{12}$ Adteilchen cm^{-2} auf W (BECKER 1954) P^o und P^+ hängen in folgender Weise von der Temperatur ab:

$$P^+ = k_+ e^{-E_a^+/kT} \qquad P^o = k_o e^{-E_a/T} \tag{V10}$$

wobei E_a^+ und E_a die sogenannten Aktivierungsenergien für Ionen- bzw. Atomdesorption sind. Die k,E sind unabhängig von der Temperatur. Zwischen E_a^+ und E_a besteht der Zusammenhang:

$$E_a^+ = E_a + I_{Av} - \varphi \tag{V11}$$

I_{Av} ist die Ionisierungsenergie, φ die Elektronenaustrittsarbeit des mit dem Adsorptiv bedeckten Adsorbens.

Der Zusammenhang (V11) gewährleistet die Gültigkeit der Langmuirgleichung (SCHOTTKY):

$$\frac{j^o}{j^+} = \frac{f^o}{f^+} \exp\left[(I_{Av} - \varphi)/kT\right] \tag{V12}$$

wobei f^+ und f^o die Einteilchenzustandssummen für den Ionen- bzw. Atomzustand im Gasraum sind. Durch die Langmuirgleichung sind k_+ und k_o mit f^o und f^+ verbunden:

$$\frac{k_o}{k_+} = \frac{f^o}{f^+} \tag{V13}$$

f^o/f^+ ist für Metallatome in der Größenordnung 1/2 bis 10. Die angegebenen Beziehungen sind experimentell z.B. von (DATZ 1956) und (SCHROEN 1963) bestätigt. Mit der Aktivierungsenergie E_a und dem präexponentiellen Faktor k_o wollen wir uns in den Abschnitten 2.2 und 2.3 befassen. Die Aktivierungsenergie E_a ist gleich der Adsorptionsenergie am absoluten Nullpunkt, da keine Haftkoeffizienten mit Aktivierungsenergie bei der Metalladsorption auf reinem Wolfram festgestellt worden sind. k_o ist nicht temperaturabhängig, wie auch die in Tab.3 zitierten Messungen bestätigen. $\tau_o = 1/k_o$ ist die Lebensdauer auf der Oberfläche bei $T = \infty$, wenn nur Atomdesorption bei dieser Temperatur vorhanden ist. Wenn wir im Text von präexponentiellen Faktoren sprechen, dann meinen wir immer k_o. Die Energie E_a nennen wir auch Adenergie, Desorptionsenergie oder Adsorptionsenergie.

Die Adenergie E_a und k_o werden aus Desorptionsmessungen bestimmt:

a) Ionenstrom $\ll$ Atomdesorptionsstrom, Atomdesorptionsstrom wird gemessen. In diesem Fall wird P^o direkt aus der Bilanzgleichung:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -P^o\sigma + i(t) \qquad \text{(V14)}$$

bestimmt, wobei t die Zeit und i(t) die Aufdampfstromdichte auf die Metalloberfläche ist. Die atomare Desorptionsstromdichte ist:

$$j^o = P^o\sigma \qquad \text{(V15)}$$

Setzen wir (V15) in (V14) ein, so erhalten wir, wenn wir zeitliche Konstanz von P^o voraussetzen:

$$\frac{dj^o}{dt} = -P^o j^o + P^o\, i(t) \qquad \text{(V16)}$$

Aus (V14) bzw. (V16) kann durch σ bzw. j^o-Messung und Kenntnis von i(t) die Desorptionswahrscheinlichkeit P^o bestimmt werden.

b) Ionenstrom $\gg$ Atomdesorptionsstrom, Ionenstrom wird gemessen. Die Bilanzgleichung, die den Adsorptions- Desorptio mechanismus beschreibt, heißt:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -(P^o + P^+)\sigma + i(t) \qquad (V17)$$

Diese Gleichung ist im wesentlichen gleich (V14), die Ionendesorptionswahrscheinlichkeit P^+ muß hier nur mitgenommen werden, da über

$$j^+ = P^+\sigma \qquad (V18)$$

die Desorption gemessen wird. Mit (V18) ergibt sich:

$$\frac{dj^+}{dt} = -(P^o + P^+)\, j^+ + P^+ i(t) \approx -P^o j^+ + P^+ i(t) \qquad (V19)$$

Aus (V19) kann man also P^o bestimmen.

c) Ionenstrom $\gg$ Atomstrom, Ionenstrom wird gemessen (z.B. Alkalien). In diesem Fall heißen die (V16) und (V19) entsprechenden Gleichungen:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -P^+\sigma + i(t)\,, \quad \frac{dj^+}{dt} = -P^+ j^+ + P^+ i(t) \qquad (V20)$$

Mit diesen Gleichungen kann zunächst nur E_a^+ bestimmt werden. Mit Hilfe von (V11) kann daraus aber E_a bestimmt werden.

d) Der Fall, daß Ionenstrom und Atomstrom von der gleichen Größenordnung sind, wollen wir hier nicht behandeln, er kommt nur selten vor.

Aus den angegebenen Meßverfahren kann auch der präexponentielle Faktor bestimmt werden. Da im allgemeinen der präexponentielle Faktor nur auf eine halbe Zehnerpotenz genau gemessen wird, soll zwischen k_+ und k_o nicht unterschieden werden.

Soll bei Ionendesorptionsmessungen nicht zwischen den Methoden b) und c) unterschieden werden, dann nennen wir die gemessene Energie E_d.

Aus E_d läßt sich E_a berechnen:

$E_d = E_a$ wenn Ionendesorptionsstrom $\ll$ Atomdes.-strom

$E_d = E_a + I_{Av} - \varphi$ wenn Ionendesorptionsstrom $\gg$ Atomdes.-strom.

Meßergebnisse und empirische Beschreibung der Chemisorption an reinen polykristallenen W-Oberflächen

Die Ladung des Adsorpt und damit verbundene Erscheinungen

.1 Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Ladung des Adsorpt äußert sich makroskopisch in einer erung der Austrittsarbeit bei Bedeckung der Oberfläche mit Adsorptiv.

die Methoden der Austrittsarbeitsmessung in Abhängigkeit der Bedeckung wird hier nicht eingegangen, da zusammensende Aufsätze existieren (EBERHAGEN 1960) (CULVER 1959).

Elektronenaustrittsarbeitsänderung

$$\Delta\varphi(\sigma) = \varphi_{\text{As rein}} - \varphi(\sigma) \qquad (1)$$

gt von der Bedeckung

$$\sigma = \frac{\text{Anzahl der adsorbierten Teilchen}}{\text{Oberfläche}} \qquad (2)$$

einer Art ab, wie sie etwa in Fig.1 dargestellt ist. Für ine Bedeckungen ist $\Delta\varphi(\sigma)$ durch folgende Gleichung zu chreiben: (SCHMIDT 1965) (TAYLOR 1933) (RASOR 1964)

$$\Delta\varphi(\sigma) = a\sigma \qquad (3)$$

$$\text{Proportionalitätsfaktor } a = e\frac{\mu}{2\varepsilon_o}$$

ei μ das Dipolmoment des Adsorpt an der Oberfläche für → 0 ist. Das Dipolmoment μ soll positiv sein, wenn es von Oberfläche weggerichtet ist, also das Adsorpt positiv aden ist. Im umgekehrten Fall soll μ ein negatives Vorzeien haben. Charakteristisch für das Verhalten der Austrittsseiten bei höheren Bedeckungen ($\sigma \approx$ Monoschicht) ist das Fig.1 dargestellte Maximum von $|\Delta\varphi(\sigma)|$.

(4)

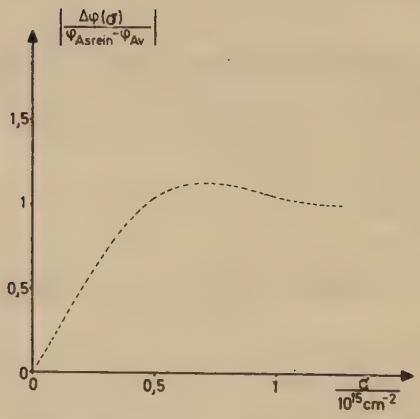


Fig.1 Die relative Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit von der Bedeckung σ.
$\Delta\varphi(\sigma) = \varphi_{Asrein} - \varphi(\sigma)$, φ_{Av}: Austrittsarbeit des Adsorptivmetalls, φ_{Asrein}: Austrittsarbeit des Adsorbens mit reiner Oberfläche, $\varphi(\sigma)$: Austrittsarbeit bei Bedeckung σ .

Die Ursache des meist auftretenden Extremums ist nicht vollständig geklärt. Wenn man von der von ZINGERMANN (3) 1963 geäußerten Vermutung absieht, daß das Extremum durch die Fremdgasbedeckung (z.B. O_2) verursacht wird, gilt es als sicher, daß das Extremum auf die Wechselwirkung der Adsorptivatome untereinander zurückzuführen ist. Ein Hinweis liefert die Tatsache, daß die extremale Austrittsarbeitsänderung mit der Austrittsarbeit des reinen Adsorbens und der Ionisierungsenergie I_{Av} des Adsorptiv korrelliert ist SWANSON (2) 1968). Das älteste Modell, welches die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\varphi(\sigma)$ bei Bedeckung σ beschreibt, ist das` Toppingmodell (TOPPING 1927). TOPPING nahm punktförmige Dipole an den Gitterpunkten eines primitiven quadratischen Flächengitters an. Mit einer Polarisierbarkeit α des Adsorpt ergibt sich dann die sogenannte Toppinggleichung:

$$\Delta\varphi(\sigma) = \frac{e\frac{\mu}{2\varepsilon_o}\sigma}{1 + \frac{9\alpha\sigma^{3/2}}{4\pi\varepsilon_o}} \qquad (4)$$

Diese Gl. gilt höchstens für nicht zu große ,da nach Gl. (4) für wachsende Bedeckung $\Delta\varphi(\sigma)\rightarrow 0$ strebt. Da α kaum quantitativ zu bestimmen ist, so besteht die wesentliche Aussage dieser Gleichung in der besonderen Struktur der funktionalen Abhängigkeit von σ . Dieser Zusammenhang ist in der Form (4) schwer nachzuprüfen, da σ schlecht meßbar ist. Um uns von dieser Schwierigkeit zu befreien, führen wir den Bedeckungsgrad ein:

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_b} \qquad (5)$$

wobei σ_b irgendeine Bezugsoberflächenbedeckung ist. Gewöhnlich wählt man als σ_b eine Bedeckung, die in der Näne der Bedeckung einer monoatomaren Schicht ($\sigma_{monoatomar} \approx 10^{15}$ cm^{-2}) liegt. Hat die $\Delta\varphi$-Kurve ein Extremum wie in Fig.1, so setzen wir:

$$\sigma_b = \sigma(\text{Extremum}) \qquad (6)$$

Mit (5) wird aus (4):

$$\Delta\varphi = \frac{e\frac{\mu}{2\varepsilon_o}\theta\sigma_b}{1 + \frac{9\alpha\sigma^{3/2}}{4\pi\varepsilon_o}\theta^{3/2}} \qquad (7)$$

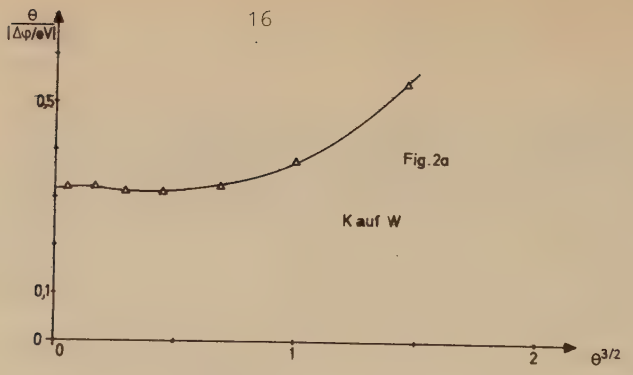


Fig. 2a

K auf W

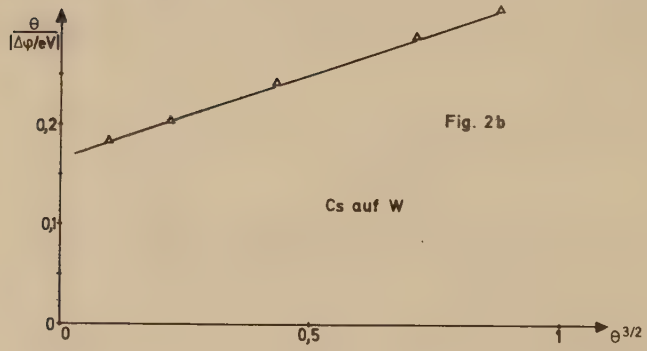


Fig. 2b

Cs auf W

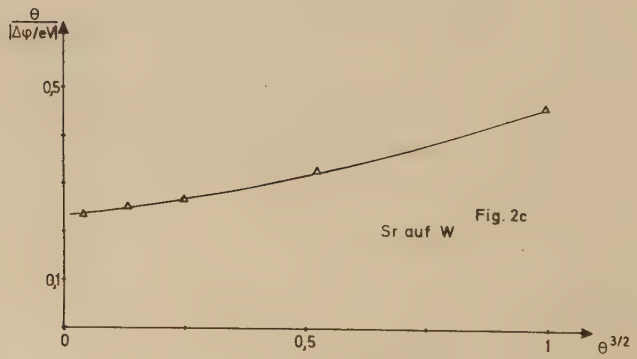


Fig. 2c

Sr auf W

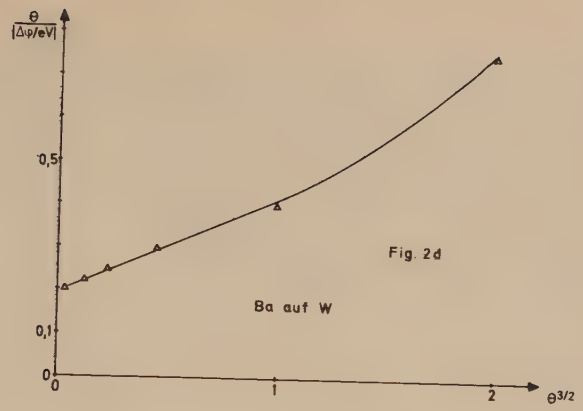


Fig. 2d

Ba auf W

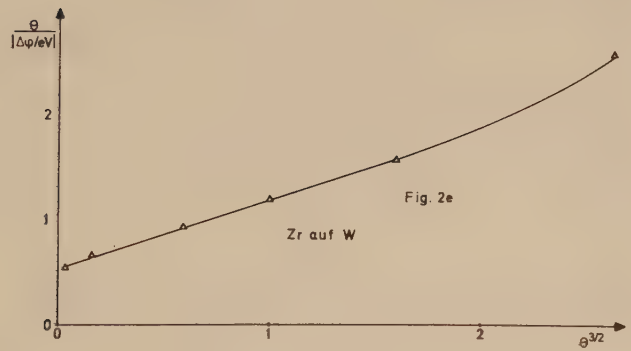


Fig. 2e

Zr auf W

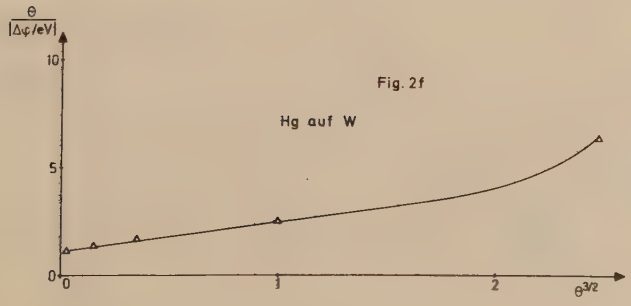
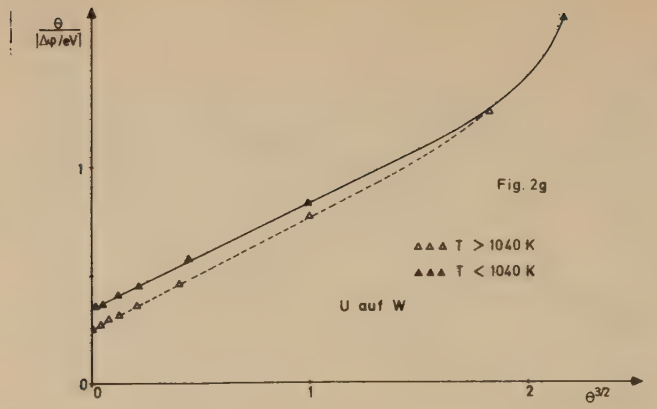


Fig. 2f

Hg auf W



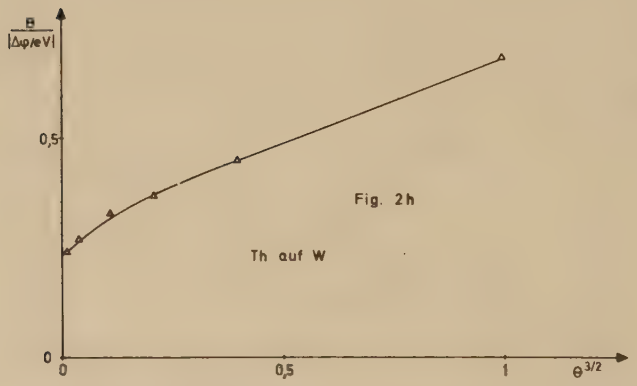


Fig.2 $\Theta/|\Delta\varphi|$ in Abhängigkeit von $\Theta^{3/2}$ für verschiedene Adsorptive zur Nachprüfung des Toppingmodells.
Θ: Bedeckungsgrad, $\Delta\varphi = \varphi_{Asrein} - \varphi(\Theta)$, φ_{Asrein}: Austrittsarbeit des reinen Adsorbens, $\varphi(\Theta)$: Austrittsarbeit bei Bedeckungsgrad Θ.
Als $\Theta = 1$ wurde gewählt: In Fig.2a,2b,2d,2e,2f,2g,2h: Bedeckung bei extremaler Austrittsarbeitsänderung.
In Fig. 2c: Bedeckung mit einer Monoschicht ($\sigma_{Mono} = 4{,}9 \cdot 10^{+14} cm^{-2}$)

Die Darstellungen sind aus den ausgeglichenen Meßkurven gewonnen, die von folgenden Autoren angegeben wurden: Fig.2a,K auf W: (SCHMIDT 1965), Fig.2b, Cs auf W: (TAYLOR 1933), Fig.2c, Sr auf W: (MOORE 1955), Fig.2d, Ba auf W: (SCHMIDT 1967), Fig.2e, Zr auf W: (COLLINS, Juni 1968), Fig.2f, Hg auf W: (SWANSON 1968), Fig.2g, U auf W: (COLLINS, Jan 1968), Fig.2h, Th auf W: (BRATTAIN 1933).

Die θ-Abhängigkeit von Gl.(7) ist leicht nachzuprüfen, da im allgemeinen bequem ein Parameter zu messen ist, der proportional zur Bedeckung ist (z.B. bei konstantem Aufdampfstrom, fehlender Desorption und verschwindendem Reflexionskoeffizienten: die Zeit t). In Fig. 2 haben wir für einige Metalladsorptive $\theta/\Delta\varphi$ gegen $\theta^{3/2}$ aufgetragen. Die Wahl von σ_b ist in Fig.2 angegeben. Bei Gültigkeit der Toppinggleichung (7) sollten sich Geraden ergeben. Eine solche Auftragung ist z.B. auch von (ZINGERMANN 62) 1861) und (SCHMIDT 1966) verwendet worden. Uns ist aber keine Darstellung bekannt, in der die Toppinggleichung systematisch an mehreren Adsorptiv-Adsorbens-Systemen geprüft wurde. Die in Fig.2 gezeichneten Kurven sind von uns aus den ausgeglichenen von den Autoren angegebenen experimentellen Meßkurven bestimmt. Man erkennt, daß die Toppinggleichung in der Form (7) bis zum Extremum bei einigen Adsorptiven recht gut gilt.

Durch Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1962) ist die Toppinggleichung erweitert worden, um so auch über den $\Delta\varphi$-Extremwert hinaus eine Übereinstimmung zu erhalten. Da wir uns nur für niedere Bedeckungen interessieren wollen wir darauf nicht weiter eingehen.

Von Rasor-Warner (RASOR 1964) ist eine Theorie entwickelt worden, die aufgrund einer anders angesetzten Wechselwirkung der Adsorptatome den $\Delta\varphi$-Extremwert zu erklären vermag. Da die Rasor-Warner-Theorie nur komplizierter ist und keine besseren Ergebnisse liefert, wollen wir uns mit ihr nicht beschäftigen.

2.1.2 Das Dipolmoment

Das Dipolmoment ist nach Gleichung (3) durch Messung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\varphi$ und der Bedeckung σ zu bestimmen. Ist $\Delta\varphi$ auch leicht zu messen, so bereitet die Messung von σ Schwierigkeiten. Da bei einer exakten σ-Messung auch die Rauhigkeit der Oberfläche berücksichtigt werden muß, über die nur sehr grobe Angaben möglich sind, ist eine genaue Messung von σ heute nicht durchführbar. Nach Tab.1, in der wir die nach Gleichung (3) gemessenen Dipolmomente in Spalte 2 eingetragen haben, schwanken die Meßwerte bis zu

Tab.1 Die gemessenen Oberflächendipolmomente μ und Bedeckung σ_{Extr} bei extremaler Austrittsarbeitsänderung. (Spalte 2 und 3). Die in Spalte 4 und 5 angegebenen Werte wurden von uns mit Hilfe des Toppingmodelles (=T-Modell,Index T) aus den zitierten Messungen bestimmt. (Abschnitt 2.1.2) Zu den Versuchsbedingungen siehe Tab.3, Spalte 6. Alle angegebenen Werte sind sehr unsicher, deswegen sind keine Meßfehler angegeben.

1	2	3	4	5	6	7
Av	$\frac{\mu}{D}$	$\frac{\sigma_{Extr}}{10^{15}cm^{-2}}$	$\frac{\mu_T}{D}$	$\frac{\sigma_{ExtrT}}{10^{15}cm^{-2}}$	Literatur	Bemerkungen
K	5,9	0,3		0,9	Schmidt 1965	Fig.2a
Cs	11,5			0,65	Swanson 1963	Rauhigkeit berücksichtigt,
	16,2	0,24			Langmuir 1940	Mess. von (Taylor 1933) verwendet.
	12,6	0,3	7,7		Taylor 1933	Fig.2b
Be	0				Zingermann (2)1961	
Mg	1,4	0,5	0,7	1,9	Zingermann (2)1961	T-Modell gilt bis Extremum
Ca	3,1	0,5	2,5	1,2	Zingermann (2)1961	T-Modell gilt bis Extremum
Sr	3,5	0,5	3,5	1,0	Zingermann (2)1961	T-Modell gilt bis Extremum
			4,5		Moore 1955	kein Extremum, Fig.2c
Ba	14,7	0,23	4,2	0,9	Schmidt 1967	211-Ebene, T-Modell gilt
	7,5	0,36	4,5		Schmidt 1967	nicht. Fig.2d
	6,3	0,4			Gavrilyuk 1963	113-Ebene
	3,9	0,5			Zingermann (2)1961	
Cu	0			2,6	Jones 1965	
Zr			0,77	1,7	Collins Juni 1968	Fig.2e
Hg			-0,35	1,9	Swanson 1968	Fig.2f
Sc	6	0,5		1,7	Woronin 1967	111-Ebene,T-Modell gilt nicht
	9,5	0,4			Woronin 1967	110-Ebene,T-Modell gilt nicht
U			1,1	1,8	Collins Jan 1968	Fig.2g
Th	3,9	0,75		1,3	Langmuir 1940	Zusammenfassender Artikel, Fig.2h

50% (z.B. bei Ba zwischen 3,9 D* und 7,5 D). Die Rauhigkeit ist unseres Wissens nur bei TAYLOR-LANGMUIR (TAYLOR 1933) berücksichtigt.

Zur Bestimmung des Dipolmomentes kann auch die Toppinggleichung in der Form (7) benutzt werden; wenn man Aussagen über die Polarisierbarkeit α hat. Man kann dann aus den Geraden in Fig.2 das Dipolmoment bestimmen. Wir setzen für α die Polarisierbarkeit der Atome, welche mit einer Genauigkeit von etwa 100% durch (LEVINE 1962):

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_o \nu r_{kov}^3 \qquad (8)$$

abschätzbar ist, wobei r_{kov} der kovalente Radius (= Paulingscher Einwertigkeitsradius) (PAULING) ist (Fig.11) und ν eine Konstante zwischen 1 und 2, die die Zahl der Valenzelektronen berücksichtigt. Mit (8) ergibt sich für μ bei Gültigkeit des Toppingmodells:

$$\mu = 9^{2/3} \frac{2\varepsilon_o}{e} \left(\frac{a}{b}\right)^{2/3} \frac{1}{a} r_{kov}^2 \nu^{2/3} \qquad (9)$$

und mit $\nu = 1$:

$$\frac{\mu}{D} = 0{,}23 \left[\frac{a/eV^{-1}}{b/eV^{-1}}\right]^{2/3} \frac{1}{a/eV^{-1}} \left[\frac{r_{kov}}{\text{Å}}\right]^2 \qquad (10)$$

wobei ist:

b: Anstieg der Geraden in Fig.2: $b = \frac{9a\sqrt{\sigma_b}}{2\pi e\mu}$

a: Schnittpunkt mit Ordinate in Fig.2: $a = \frac{2\varepsilon_o}{e\mu\sqrt{\sigma_b}}$

Die sich mit (10) ergebenden Dipolmomente sind in Tab.1 als μ_T ($= \mu_{Topping}$) eingetragen. Man sieht, daß die so bestimmten Dipolmomente im allgemeinen zu klein sind.

In Tab.1 sind in den Spalten 3 und 5 die bei den $\Delta\varphi$-Extremwerten bestimmten Oberflächendichten σ_{Extr} bzw. σ_{ExtrT} ($= \sigma_{ExtrTopping}$) eingetragen. Sie liegen alle bei etwa:

$$\sigma_{Extr} = 10^{15}\,cm^{-2} \qquad (11)$$

---

* 1D = Einheit für Dipolmoment: 1 D = 10^{-18} cgs = $3{,}34 \cdot 10^{-30}$ Cm
e.1Å = 4,8D e- Elementarladung

Im Topping-Modell hängt σ_{ExtrT} nur von der Polarisierbarkeit ab:

$$\sigma_{ExtrT} = \left[\frac{8\pi\varepsilon_o}{9\alpha}\right]^{2/3}$$

$$= 0{,}362 \frac{1}{r_{kov}^2} \quad \text{(mit Gl.(8) und } \nu = 1)$$

2.1.3 Empirische Darstellung des Dipolmomentes

Die physikalische Deutung des an polykristallinen Oberflächen gemessenen Dipolmomentes ist nach den Messungen von (SCHMIDT 1967) schwierig. SCHMIDT hat festgestellt, daß bei dem System Barium auf Wolfram die auf den Einkristallflächen im Feldelektronenmikroskop gemessenen Dipolmomente etwa um den Faktor 2 größer sind als jene, die an polykristallinen Oberflächen gemessen werden. Von SCHMIDT wird dieser Effekt dadurch erklärt, daß bei der Adsorption an reinen Oberflächen zunächst die 110-Fläche mit Barium bedeckt wird. Hier werden jedoch bei φ-Messungen durch Elektronenemission die Ba-Atome nicht bemerkt, da die 110-Ebene wegen der hohen Austrittsarbeit (5,3-5,7 eV) auch bei Bedeckungen zunächst nur wenig zur Elektronenemission beiträgt.

Die Messungen von SCHMIDT zeigen deutlich, daß die Toppinggleichung nur als empirische Gleichung ohne mikroskopische Bedeutung aufzufassen ist, wenn man sie auf polykristalline Oberflächen anwendet.

Wir wollen versuchen, empirische Zusammenhänge zwischen dem Dipolmoment an polykristallinen Oberflächen und anderen chemischen bzw. Festkörpereigenschaften zu finden:

Wir lassen uns dabei von den Erfahrungen der empirischen Quantenchemie leiten und prüfen Zusammenhänge mit der Elektronegativität, der Ionisierungsenergie und der Austrittsarbeit. Wir stellen dabei eine Reihe neuer empirischer Gesetzmäßigkeiten fest, die bei empirischen Theorien der Chemisorption

berücksichtigt werden sollten. Zum Schluß untersuchen wir die Gültigkeit des Vorschlags von Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1962), die die Dipolmomente an der Oberfläche abgeschätzt haben.

1.) Von MALONE 1933 ist bei zweiatomigen Molekülen AB ein linearer Zusammenhang zwischen Elektronegativitätsdifferenz $\chi_A^P - \chi_B^P$ und dem Dipolmoment μ_{AB} dieser Moleküle vermutet worden. Ausgehend von dieser Idee sind in Fig.3 die gemessenen Oberflächendipolmomente μ gegen die Paulingschen Elektronegativitätsdifferenzen $\chi_{As}^P - \chi_{Av}^P$ aufgetragen, Fig.3 zeigt deutlich, daß der Zusammenhang zwischen $\chi_{As}^P - \chi_{Av}^P$ und μ im Gegensatz zu der Maloneschen Vermutung an Oberflächen nicht linear ist. Näherungsweise können die positiven Dipolmomente durch die Gleichung

$$\frac{\mu}{D} = 11 \left[\frac{\chi_{As}^P - \chi_{Av}^P}{eV} \right]^3 \qquad (12)$$

berechnet werden. Auffällig an dieser Gleichung ist, daß die Wertigkeit der Bindung an der Oberfläche nicht als Parameter auftritt. Die Gl.(12) ist in Fig. 3 durch die gestrichelte Kurve dargestellt.

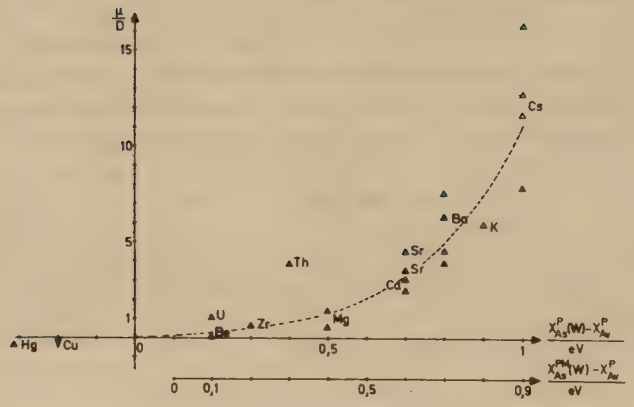


Fig.3 Die gemessenen Dipolmomente μ an reinen polykristallinen Oberflächen von Wolfram (Tab.1) aufgetragen gegen $\chi^{P}_{As}(W) - \chi^{P}_{Av}$ bzw. $\chi^{PM}_{As} - \chi^{P}_{Av}$.

$\chi^{P}_{As}(W)$: Die Paulingsche Elektronegativität von W.

$\chi^{P}_{As}(W)$= 1,7 eV (PAULING).

χ^{P}_{Av} : Paulingsche Elektronegativität (PAULING)

$\chi^{PM}_{As}(W)$: Paulingsche Metallelektronegativität von Wolfram.

$\chi^{PM}_{As}(W)$= 1,6 eV (Gl. (V4))

▲ : Dipolmomente, die aus dem Toppingmodell gewonnen wurden (Tab.1, Spalte 4)

△ : Meßwerte, die durch Messung der Oberflächenbedeckung nach Gl.(3) gewonnen wurden. (Tab.1, Spalte 2)

Die senkrecht untereinander eingetragenen Punkte gehören, falls nicht anders angegeben, zu demselben Adsorptiv. Die strichlierte Kurve wird durch Gl.(12) bzw.Gl.(13) beschrieben.

2.) Von Broeder et al. (BROEDER 1956) ist vermutet worden, daß die Metallelektronegativität des Adsorbens χ_{As}^{MM} zur empirischen Beschreibung von Oberflächeneffekten besser geeignet ist als die atomare Elektronegativität. Die Metallelektronegativität ist nach der Mullikenschen Definition für Metalle:

$$\chi^{MM} = \varphi \qquad (V6)$$

Die Paulingsche Metallelektronegativität läßt sich nach (V7) berechnen:

$$\chi^{PM} = 0{,}354\chi^{M} \qquad (V7)$$

Für Wolfram ist:

$$\varphi(W) = 4{,}5 \text{ eV} \quad , \quad \chi^{PM}(W) = 1{,}6 \text{ eV}$$

Bei einer Auftragung von μ gegen $\chi_{As}^{PM} - \chi_{Av}^{P}$ (Fig.3a, untere Skala) können die positiven μ durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\mu}{D} = 15\left[\frac{\chi_{As}^{PM} - \chi_{Av}^{P}}{eV}\right]^3 \qquad (13)$$

Diese Funktion wird ebenfalls durch die gestrichelte Kurve in Fig.3 näherungsweise dargestellt.

3.) In Fig.4 ist das Dipolmoment gegen $\varphi_{As} - \varphi_{Av}$ aufgetragen. Wegen der Gordy-Thomas-Relation (GORDY 1956):

$$\frac{\varphi}{eV} = 0{,}817\frac{\chi^{M}}{eV} + 0{,}34 \qquad (14)$$

kann auch bei einer solchen Darstellung eine Korrelation erwartet werden. Nach Fig.4 können die positiven Dipolmomente durch die Gleichung:

$$\frac{\mu}{D} = 1{,}5\,(\varphi_{As/eV} - \varphi_{Av/eV})^2 \qquad (15)$$

berechnet werden.

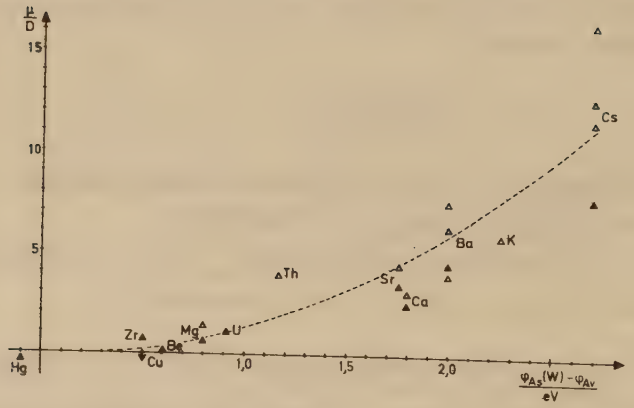


Fig.4 Die gemessenen Dipolmemente μ an reinen polykristallinen Wolframoberflächen, aufgetragen gegen die Austrittsarbeitsdifferenz $\varphi_{As}(W) - \varphi_{Av}$.

$\varphi_{As}(W)$: Austrittsarbeit der reinen polykristallinen Wolframoberfläche ($\varphi_{As}(W) = 4{,}5$ eV)

φ_{Av} : Austrittsarbeit der Adsorptive (Fig.9)

▲ : Dipolmomente, die aus dem Toppingmodell gewonnen wurden (Tab.1, Spalte 4)

△ : Meßwerte, die mittels Messung der Oberflächenbedeckung nach Gl.(3) bestimmt wurden (Tab.1, Spalte 2)

Die strichlierte Kurve wird durch Gl.(15) beschrieben.

4.) In Fig.5 ist gegen $\varphi_{As} - I_{Av}$ aufgetragen. I_{Av} ist die Ionisierungsenergie des Adsorptiv. Diese Auftragung hat den Vorteil, daß sie auf alle Adsorptive - auch auf die Edelgase - anwendbar ist. Alle Gase liegen in Fig. 5 links. Daß sich auch bei dieser Auftragung ein Zusammenhang ergibt, ist verständlich, denn einerseits hängt I_{Av} über die Mullikensche Definition der Elektronegativität mit χ_{Av} zusammen und andererseits ist φ über die Gordy-Thomas-Relation mit χ_{Av} verbunden.

Von allen drei Auftragungen scheint die Darstellung gegen $\varphi_{As} - I_{Av}$ die beste zu sein. Nur Cu verhält sich ungewöhnlich, denn nach Ausweis von Fig.5 sollte man ein positives Oberflächendipolmoment an Wolfram erwarten.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch, wie schon erwähnt, das Modell von Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1962) geprüft werden. Wir wenden uns hier diesem Modell besonders zu, weil es häufig verwendet wird, ohne daß es ausreichend geprüft worden ist. Levine-Gyftopoulos nehmen an, daß das Adsorpt-atom über Wolframatome As gebunden ist (Fig.6). Jeder Verbindungsstrich in Fig.6 zwischen As und At sei eine Bindung, der ein Dipolmoment des Betrages

$$\mu_{bind} = a(\varphi_{As} - \varphi_{Av})$$

zugeordnet wird, wobei a ein zu bestimmender Proportionalitätsfaktor ist. Der Dipolmomentvektor liegt in Richtung der Verbindungslinie At-As.

Das gesamte Dipolmoment eines Adsorptatoms ist nach Levine-Gyftopoulos die Vektorsumme der Dipolmomente $\vec{\mu}_{bind}$:

$$\mu = 4a \cos\beta \quad (\varphi_{As} - \varphi_{Av}) \qquad (16)$$

Der Winkel β kann nach Annahmen über die Maße der Bindungspyramide berechnet werden. Die Bindungslänge As-Av ist von Levine-Gyftopoulos gleich der Summe der kovalenten Radien gesetzt worden. Für den Abstand l haben wir einmal den von Levine-Gyftopoulos angegebenen Wert für polykristalline Oberflächen

$$l = 2{,}4 \text{ Å}$$

verwendet und zum anderen haben wir gesetzt:

$$l = 2.r_{kov}(\text{Koord.}12),$$

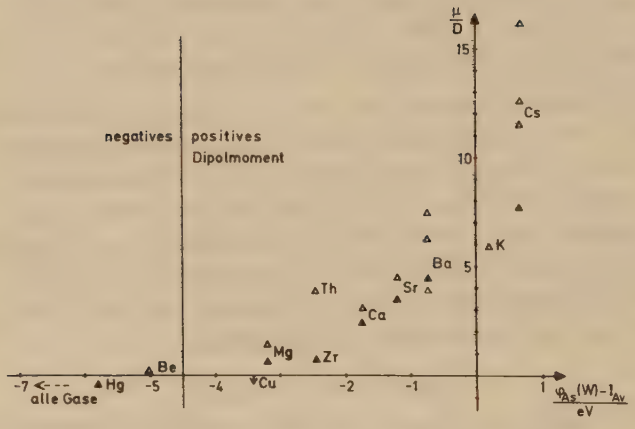


Fig.5 Die gemessenen Dipolmomente μ an reinen polykristallinen Wolframoberflächen, aufgetragen gegen die Differenz

$\varphi_{As}(W) - I_{Av}$

$\varphi_{As}(W)$: Elektronenaustrittsarbeit des reinen Wolfram.

$\varphi_{As}(W) = 4{,}5$ eV

I_{Av} : Ionisierungsenergie der Adsorptive (Fig.10)

▲ : Dipolmomente, die aus dem Toppingmodell gewonnen wurden (Tab.1, Spalte 4)

△ : Meßwerte, die mittels Messung der Oberflächenbedeckung nach Gl.(3) gewonnen wurden (Tab.1, Spalte 2)

Die senkrecht untereinander eingetragenen Punkte gehören, wenn nicht anders angegeben, zu demselben Adsorptiv. Die Dipolmomente rechts von der bei dem Abszissenwert $-\varphi_{As}(W) = -4{,}5$ eV eingetragenen Geraden sollten nach (23) positiv sein, die anderen negativ.

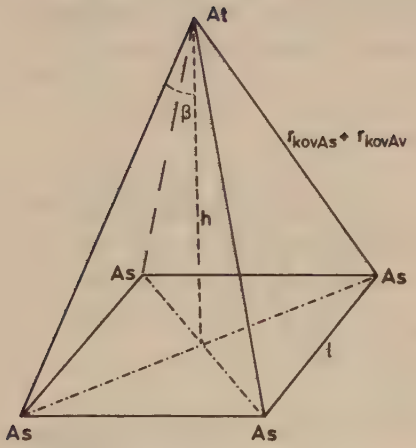


Fig.6 Das Levine-Gyftopoulos-Modell der Bindung von Metalladsorptiven an Wolfram (LEVINE 1962)

At : Lage des Kerns des Adsorpt
As : Lage der Adsorbensteilchen, an die im Levine-Gyftopoulos-Modell das Adsorptiv gebunden ist.

Wichtige Formeln:

$$\cos\beta = 1 - \frac{d^2}{2(r_{kovAs} + r_{kovAv})^2}$$

$$h = (r_{kovAs} + r_{kovAv})\cos\beta$$

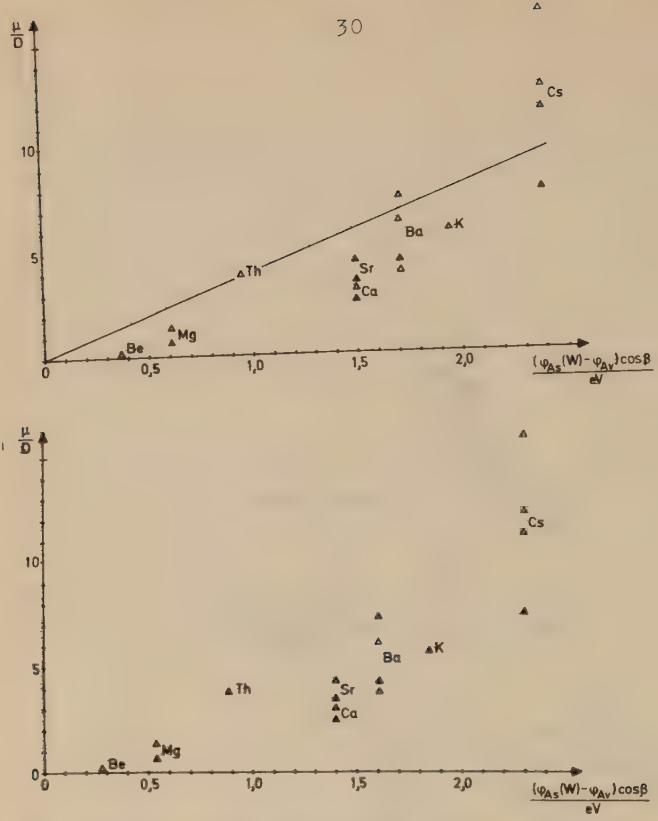


Fig.7 Die gemessenen Dipolmomente an reinen polykristallinen Wolframoberflächen in Abhängigkeit von $(\varphi_{As}(W) - \varphi_{Av})\cos\beta$ zur Nachprüfung des Levine-Gyftopoulos-Modells (LEVINE 1962)

$\varphi_{As}(W)$: Elektronenaustrittsarbeit des reinen polykristallinen Wolfram ($\varphi_{As}(W) = 4{,}5$ eV)

φ_{Av} : Elektronenaustrittsarbeit des Adsorptivmetalls (Fig.9)

β : Winkel zwischen Höhe und Seitenkante der Bindungspyramide (Fig.6)

▲ : Dipolmomente, die aus dem Toppingmodell gewonnen wurden (Tab. 1, Spalte 4)

△ : Meßwerte, die mittels Messung der Oberflächenbedeckung nach Gl.(3) gewonnen wurden (Tab.1, Spalte 2)

Die senkrecht untereinander eingetragenen Punkte gehören zum gleichen Adsorptiv, falls nicht anders angegeben.

Fig.7a Für die Länge l in Fig.6 ist der von Levine-Gyftopoulos verwendete Wert benutzt worden.

l(polykrist.Wolfram) = 2,4 Å

Die eingezeichnete Gerade ist der von Levine-Gyftopoulos vermutete Zusammenhang zwischen μ und $(\varphi_{As}(W) - \varphi_{Av})\cos\beta$.

Fig.7b Für l ist der doppelte Radius des Adsorbensatoms zur Koordinationszahl 12 : r_{kov} (Koord 12) (Fig.11) gewählt worden:

$l = 2{,}8$ Å

wobei der kovalente Radius zur Koordinationszahl 12 für Wolfram den Betrag

$$r_{kov}(\text{Koord.}12) = 1{,}396\ \text{Å}$$

hat.

Für beide l-Werte sind in Fig.7a und 7b die gemessenen Dipolmomente μ gegen $(\varphi_{As} - \varphi_{Av})\cos\beta$ aufgetragen. Bei Gültigkeit von (16) sollte sich eine Gerade ergeben. Ersichtlich stimmt Gl.(16) nicht sehr gut. In Fig.7a ist die von Levine-Gyftopoulos angegebene Gerade eingezeichnet worden, für die a den Wert

$$a = 1\ \text{DeV}^{-1}$$

hat.

2.1.4 Vorzeichen des Dipolmomentes

Als Kriterium für das Vorzeichen des Dipolmomentes können folgende Ungleichungen angegeben werden:

1.) $\mu > o$, wenn $\chi_{As} - \chi_{Av} > o$ (17)

Ob wirklich $\chi_{As} - \chi_{Av} = 0$ der Schwellwert ist, läßt sich nicht sagen.

2.) Von Broeder et al (BROEDER 1956) ist die Bedingung

$$\mu > 0\ \text{,wenn}\ \chi_{As}^{M} - \chi_{Av} > 0 \qquad (18)$$

angegeben worden. Nach Fig.3 ist auch diese Bedingung möglich.

3.) Fig.4 könnte folgendes Kriterium vermuten lassen:

$$\mu > 0\ \text{,wenn}\ \varphi_{As} - \varphi_{Av} > 0 \qquad (19)$$

Ob $\varphi_{As} - \varphi_{Av} = 0$ die Schwelle ist, läßt sich auch hier nicht sicher entscheiden.

4.) Schließlich kann noch eine Bedingung angegeben werden, die Fig. 5 nahelegt. Wir gehen aus von der Mullikenschen Definition der Elektronegativität:

$$\chi^{M} = \frac{I+A}{2} \qquad (20)$$

und berechnen nach dieser Gl. die Adsorptivelektronegativität.

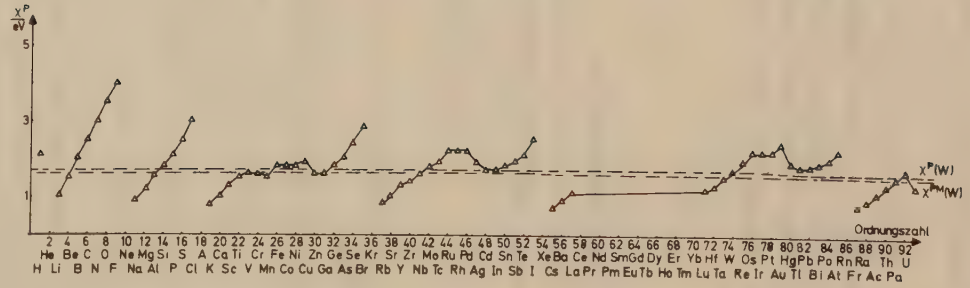


Fig.8 Die Paulingsche Elektronegativität χ^P der Elemente (PAULING)
(Über die Dimension siehe Abschnitt 1.2)

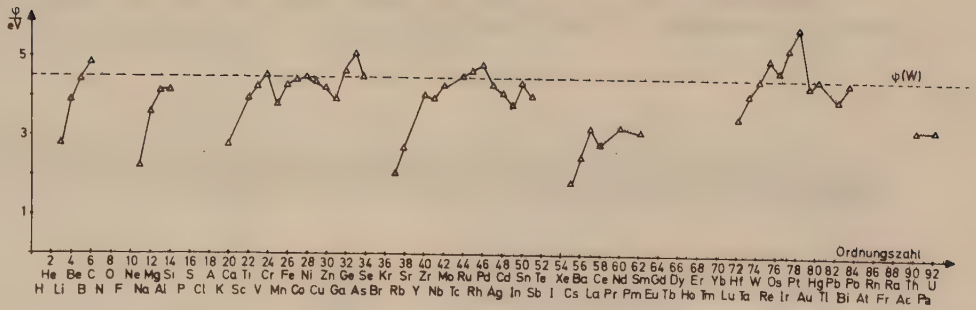


Fig.9 Die Elektronenaustrittsarbeiten φ der Elemente.
Die Austrittsarbeiten sind teilweise nur schlecht bekannt. Es wurden die in (D'Ans,Lax) und (Moesta) angegebenen Werte verwendet. Über die verschiedenen Austrittsarbeitsmessungen siehe: (MOESTA) (Hdb.Chem.Phys.).

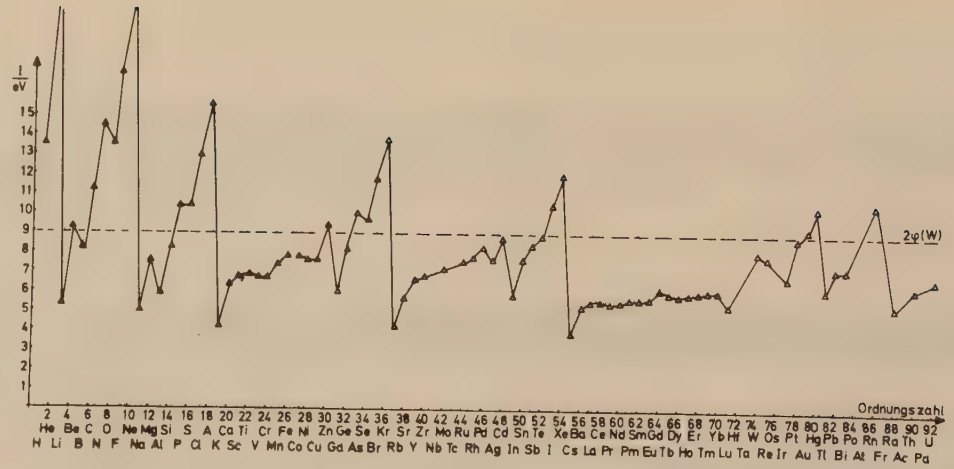


Fig.10 Die Ionisierungsenergien I der Elemente.
Es wurden die in (Hdb.Chem.Phys.) angegebenen Werte verwendet. Die Ionisierungsenergien der Seltenen Erden wurden (HERTEL 1968) entnommen.

Verwenden wir für das Adsorbens die Metallelektronegativität des Metalls

$$\chi_{As}^{MM} = \varphi_{As} \tag{21}$$

so ergibt sich aus (18):

$$\mu > 0, \text{ wenn } \varphi_{As} - \frac{I+A}{2} > 0 \tag{22}$$

Da die Elektronenaffinität A immer den Betrag $A \approx 0{,}1.I$ hat, kann statt (22) auch geschrieben werden:

$$\mu > 0, \text{ wenn } 2\varphi_{As} - I_{Av} > 0 \tag{23}$$

Wegen dieses Kriteriums sollten in Fig.5 alle Elemente rechts von der eingezeichneten Geraden ein positives Dipolmoment besitzen. Kupfer liegt auf der falschen Seite.

In Fig.8 bis 10 sind die Paulingsche Elektronegativität, die Ionisierungsenergie und die Austrittsarbeit gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Die den Kriterien (17), (18), (19) und (23) entsprechenden Geraden sind in den Abbildungen eingetragen.

2.1.5 Die Ladung des Adsorpt

Die Ladung Q_{At} des Adsorpt definieren wir durch die Beziehung:

$$Q_{At} = \frac{\mu}{2d_o} \tag{24}$$

die auch von (SCHMIDT 1965) verwendet wurde. Als relative Ladung definieren wir entsprechend:

$$q_{At} = \frac{\mu}{2ed_o} \tag{24}$$

Da der Abstand d_o des Adsorpt von der Oberfläche nicht meßbar ist, erscheint diese Definition zunächst recht überflüssig. Da man aber versucht hat (siehe nächsten Abschnitt), die relative Ladung q_{At} aus anderen Daten abzuschätzen, gewinnt diese Größe eine gewisse Bedeutung. Die Ladung des Adsorpt hat auch eine theoretische Bedeutung. Es scheint, daß man die Ladung Q_{At} theoretisch einfacher berechnen kann als z.B. die Adenergie (GRIMLEY 1967) (BENNETT 1966).

In einem einfachen Modell wollen wir abschätzen wie groß für Adsorpte mit positivem Oberflächendipolmoment die Ladung Q_{At} ist.

Nehmen wir an, die Ladung Q_{At} des Adsorpt sei gleich e (Elektronenladung) und in einem Abstand d_o von der Oberfläche konzentriert, dann ist das Dipolmoment bei reiner Bildkraftbindung durch

$$\mu = 2ed_o \qquad \frac{\mu}{D} = 9{,}6\ \frac{de}{\text{Å}} \qquad (25)$$

gegeben. In Tab.2 haben wir für die Abstände

$d_o = r_{IonExtr+}$ (kleinster Radius der pos.Ionen, der für das jeweilige Atom in der Chemie bekannt ist).

$d_o = r_{Ion1+}$ (Radius der einfach positiv geladenen Ionen)

$d_o = r_{kov}$ (kovalenter Radius-Fig.11).

die Dipolmomente berechnet.
Wenn man annimmt, daß bei der Adsorption an Metallen

$$d_o \geqslant r_{IonExtr+}$$

gilt, so folgt aus Tab.2, da die errechneten Dipolmomente allgemein größer als die gemessenen sind:

$$0 \leqslant Q_{At} \leqslant e \qquad \text{e-Elektronenladung}$$

Für Adsorpte mit negativem Dipolmoment folgt aus ähnlichen Überlegungen:

$$-e \leqslant Q_{At} \leqslant 0$$

2.1.6 Die relative Ladung des Adsorpt und empirische Beziehungen aus der Quantenchemie

Bei einem zweiatomigen Molekül AB kann man eine Ladung $Q_A(AB)$ des Atoms A im Molekül AB durch die Beziehung

$$Q_A(AB) = \frac{\mu_{AB}}{d_{AB}}$$

definieren. $_{AB}$ ist das Dipolmoment des Moleküls, welches positiv gerechnet werden soll, wenn A positiv geladen ist. Der Abstand d_{AB} stellt den Gleichgewichtsabstand der Kerne von A und B im Molekül AB dar. Die relative Ladung $q_A(AB)$ läßt sich durch

$$q_A(AB) = \frac{\mu_{AB}}{ed_{AB}} \qquad (26)$$

definieren.

Tab.2 Die Dipolmomente an polykristallinen reinen W-Oberflächen, berechnet nach der Gl. $\mu = 2ed_o$, wobei für den Abstand d_o von der Oberfläche $d_o = r_{IonExtr+}$, $d_o = r_{Ion1+}$, $d_o = r_{kov}$ gewählt worden ist. Die berechneten Dipolmomente sind mit μ_{Extr+}, μ_{1+} bzw. μ_{kov} bezeichnet. Zum Vergleich sind die experimentellen bzw. die aus d Fig.3-5 extrapolierten Dipolmomente μ_{Exp} angegeben. Die extrapolierten Werte sind eingeklammert.

1	2	3	4	5	6	7	8
Av	μ_{Exp} / D	$r_{IonExtr+}$ / Å	μ_{Extr+} / D	r_{Ion1+} / Å	μ_{1+} / D	r_{kov} / Å	μ_{kov} / D
Li	(5)	0,6	5,75	0,6	5,75	1,225	17,5
Na	(6)	0,95	9,1	0,95	9,1	1,572	15,7
K	6	1,3	12,5	1,3	12,5	2,025	19,4
Rb	(8)	1,48	14,2	1,48	14,2	2,16	20,7
Cs	11-16	1,7	16,4	1,7	16,4	2,35	22,5
Be	0-0,5	0,3	2,9	0,44	4,22	0,889	8,5
Mg	1,5	0,65	6,25	0,82	7,9	1,364	13,1
Ca	3	1,0	9,6	1,18	11,3	1,736	16,7
Sr	3,5-4,5	1,13	10,9	1,32	12,7	1,914	18,4
Ba	4-7	1,35	13,0	1,53	14,7	1,981	19,0
In	(1)	0,62	5,95	1,04	10,0	1,421	13,6
Ti	(0,5)	0,7	6,72	0,96	9,2	1,324	12,7
Cr	(0)	0,5	4,8	0,81	7,8	1,186	11,4
Fe						1,170	11,2
Ni	(neg)					1,154	11,1
Cu	(neg)					1,176	11,3
Zr	(0,5)	0,8	7,7	1,09	10,5	1,454	14,0
Cd	(0,5)	0,98	9,4	1,14	10,9	1,382	13,3
Au	(-0,5)	1,36	13,0	1,37	13,1	1,339	12,8
Th	4					1,65	15,9

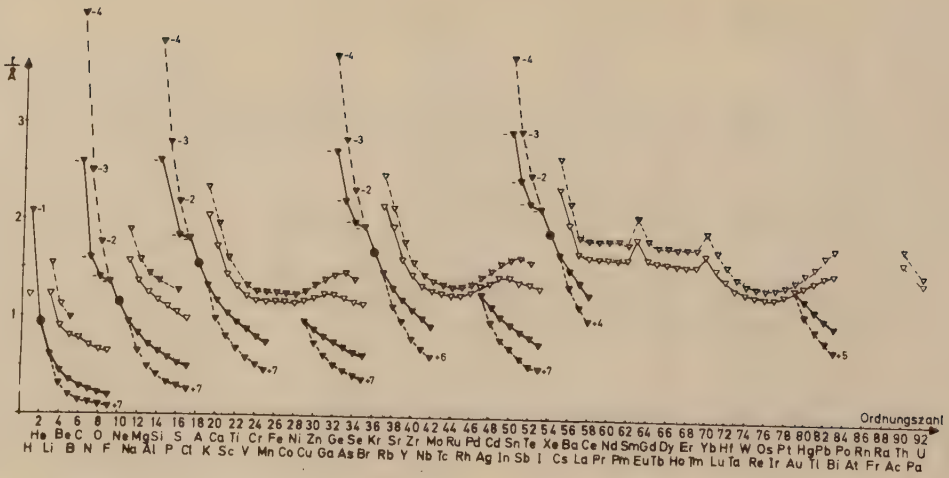


Fig.11 Die Radien r der Atome bzw. Ionen (PAULING)

: Atomradien r_{kov} (Koord 12) zur Koordinationszahl 12.

: Paulingsche Einwertigkeitsradien r_{kov}, auch kovalente Radien genannt.

: van der Waals-Radien der Edelgasatome

: Ionenradien r_{Ion1-} der Ionen mit der Ladung Q = -1.e

: Ionenradien r_{Ion1+} der Ionen mit der positiven Ladung Q = +1.e

: Ionenradien $r_{IonExtr+}$ der Ionen mit der maximalen pos.Ladung, die in der chemischen Bindung bei dem jeweiligen Atom vorkommt. Die Ladungszahl ist bei einigen Elementen angegeben.

: Ionenradien $r_{IonExtr-}$ der Ionen mit der maximalen negativen Ladung, die in der chem.Bindung bei dem jeweiligen Element vorkommt. Die Ladungszahl und das Vorzeichen sind angegeben.

Diese Größen sind wohl erstmalig von PAULING definiert worden. Außer dieser Möglichkeit, charakteristische Ladungen des Atoms A in AB festzulegen, sind noch andere Arten der Definition diskutiert worden, auf die wir hier nicht eingehen wollen (siehe z.B. (NEFEDOW 1962). Eine Übersicht über die gemessenen Ladungen findet sich bei (GUTBIER 1964).

Zwischen der relativen Ladung und anderen atomaren Eigenschaften sind in der Chemie verschiedene empirische Zusammenhänge diskutiert worden*. Wir gehen im folgenden darauf ein, da z.B. von (MOESTA) Beziehungen aus der Chemie in der Oberflächenphysik zur Berechnung von relativen Adsorptladungen verwendet wurden. Erst zum Schluß wenden wir uns wieder den Oberflächen zu.

a. Von PAULING ist vorgeschlagen worden:

$$|q_A(AB)| = 1-\exp\left[\frac{1}{4}\left[\frac{\chi_A^P-\chi_B^P}{eV}\right]^2\right] \qquad (27)$$

Dieser Zusammenhang wurde bei den Wasserstoff- und Alkalihalegeniden und bei einigen Halogen-Verbindungen nachgeprüft. Die experimentellen Werte streuen sehr stark um die durch (27) errechneten Werte (etwa 50%).

b. Von GORDY 1950 ist der Zusammenhang

$$q_A(AB) = -\frac{1}{2}\,\frac{\chi_A^P-\chi_B^P}{eV} \qquad (28)$$

vorgeschlagen worden. Dieser Zusammenhang ist für FCl, BrCl, JCl, TlCl, NaCl, CH_2Cl nachgeprüft worden.

c. Von Hannay-Smith (HANNAY 1946) (COULSON) wurde für die rel. Ladung der Wasserstoffhalogenide bis auf $\pm$ 10% folgende Funktion festgestellt:

$$|q_A(AB)| = 0{,}16\,\frac{|\chi_A^P-\chi_B^P|}{eV} + 0{,}035\left(\frac{\chi_A^P-\chi_B^P}{eV}\right)^2 \qquad (29)$$

d. Von WILMHURST 1958 ist eine Formel angegeben, die bis auf $\pm$ 10% die relativen Ladungen der Verbindungen angibt, die auch von PAULING untersucht worden sind:

$$q(AB) = -a\,\frac{\chi_A^P-\chi_B^P}{\chi_A^P+\chi_B^P} \qquad (30)$$

---

* Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei (HINZE 1968), (NEFEDOW 1962).

wobei a > 0 ein Proportionalitätsfaktor ist, der vom Bindungstyp abhängig ist. Von WILLMHURST wurden nur s-s-, p-p- und s-p-Bindungen untersucht. a ändert sich in Abhängigkeit vom Bindungstyp um etwa 50%.

e. Von HINZE ist aufgrund halbquantitativer Überlegungen folgende Formel angegeben worden (HINZE 1968)

$$q(AB) = -\frac{x_A^M - x_B^M}{I_A - A_A + I_B - A_B} \qquad (31)$$

Diese Formel ist experimentell nicht nachgeprüft.

f. Man könnte daran denken, zunächst empirische Zusammenhänge für μ_{AB} und d_{AB} zu suchen und dann aus diesen nach Gleichung (24) die relative Ladung $q_A(AB)$ zu berechnen. Da man aber weder für d_{AB} noch für μ_{AB} gut stimmende empirische Formeln kennt, wollen wir auf diese Möglichkeiten nicht eingehen.

Die Ergebnisse von WILMHURST zeigen deutlich, daß allein die Elektronegativität der Elemente nicht ausreicht, die rel. Ladung $q_A(AB)$ zu beschreiben. Versuche, Valenzzustandselektronegativitäten zur Berechnung von $q_A(AB)$ einzuführen, sind uns nicht bekannt.

Für die relative Adsorptladung q_{At} sind in der Oberflächenchemie Ansätze gemacht worden, die nicht direkt nachprüfbar sind, da der Abstand d_o von der Oberfläche nicht bestimmbar ist:

a. Von Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1962) wurde das Dipolmoment nach (16a) mit a = 1D/eV berechnet. Für den Abstand d_o wurde die Höhe h der Pyramide in Fig.6 gewählt. Es ergibt sich dann:

$$q_{At} = 0{,}42\,\frac{\varphi_{As}/eV - \varphi_{Av}/eV}{r_{kovAs}/\text{Å} + r_{kovAv}/\text{Å}} \qquad (32)$$

b. Von MOESTA wurde der Ansatz (29) von HANNAY-SMITH zur Berechnung von q_{At} benutzt. Mit beiden Ansätzen ergeben sich innerhalb der LEVINE-GYFTOPOULOS-Theorie (LEVINE 1962) (LEVINE 1964) (MOESTA) (siehe 2.2.2.4.3) vernünftige Adsorptionsenergien der Elemente. Es wird jedoch später gezeigt (2.2.2.4.3), daß die relative Ladung q_{At} in die Endformeln für die Adenergie nur unempfindlich eingeht, so daß der berechnete Wert der relativen Ladung q_{At} schlecht nachgeprüft werden kann.

2.2 Die Adsorptionsenergie

2.2.1 Meßergebnisse

Bei Adsorptionsmessungen an polykristallinen Wolframoberflächen wurde in allen Messungen bei

$$\text{Bedeckung} \quad \sigma \rightarrow 0 \tag{33}$$

nur eine Adenergie gemessen. Mit dieser Adsorptionsenergie wollen wir uns hier beschäftigen. Die gemessenen Adenergien sind in Tab.3 angegeben. Diese Tabelle wurde von uns zusammengestellt, wobei auf ähnliche weniger ausführliche Tabellen bei (MOESTA) und (POPP 1964) zurückgegriffen wurde.

Eine Kristallflächenabhängigkeit der Adenergie scheint vorhanden zu sein. Die Messungen von (SCHMIDT 1967) weisen auf eine maximale Änderung ΔE der Desorptionsenergie von Ba auf W mit der Kristallebene

$$\Delta E < 0{,}1 \text{ eV} \tag{34}$$

hin. Nach den Messungen von Azizov und Shuppe (AZIZOV 1966) variiert die Desorptionsenergie von Ba auf Wolfram zwischen $E_a = 5{,}3$ eV für die 100-Ebenen und $E_a = 2{,}3$ eV für die 110-Ebene. Diese Messungen sind allerdings unsicher, da nicht bekannt ist, bei welchen Bariumbedeckungen sie durchgeführt wurden.

Da die Desorption von der Oberfläche atomar erfolgt und durch die Frenkelgleichung (siehe Vorbemerkungen) (FRENKEL 1924) beschrieben werden kann, so kann man annehmen, daß bei niederen Bedeckungen die Bindung atomar erfolgt.

Alle Energien sind kinetisch nach Methoden gemessen, die in den Vorbemerkungen angedeutet wurden. In Tab.3 sind zusätzlich bei einigen Messungen der Restdruck und die Vorbehandlung des Wolframs mitgeteilt, soweit dies aus der Literatur ersichtlich war.

Die Reinigung der Wolframoberfläche erfolgt durch Hochheizen auf mindestens 2000 K. Nach dem Abkühlen, kann die Oberfläche eine Zeit Δt, die sich nach der Gl. (WASSMUTH 1969)

$$\frac{\Delta t}{\text{min}} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{p_R/\text{Torr}} \tag{35}$$

(p_R: Restgasdruck)

Tab.3 Die gemessenen Adenergien E_{amess} und Lebensdauern τ_o. In Spalte 5 sind u.a. der Restdruck p_R in der Meßapparatur und die Ausheiztemperatur T_A angegeben, bei der der Adsorbens gereinigt wurde.

Erklärungen: + E_{amess} und τ_o wurden aus Ionendesorptionsmessungen bestimmt (siehe Vorbemerkungen)
++ Diese Zitate befinden sich auch in einer ähnlichen weniger ausführlichen Übersicht. in (MOESTA).
+++ Diese Zitate befinden sich in einer sehr viel kürzeren Übersicht bei (POPP 1964)
FEM Diese Messungen wurden im Feldelektronenmikroskop durchgeführt. Die Reinheit der Oberfläche wurde durch feldelektronenmikroskopische Beobachtung geprüft.
In Spalte 2 stehen die Meßwerte und in Spalte 4 die gemittelten Adenergien E_a, die von uns diskutiert werden.

1	2	3	4	5	6
Av	E_{amess} kcal/mol gemessen	τ_o s	E_a kcal/mol gemittelt	Literatur	Bemerkungen
H	67 ± 3	$0{,}5.10^{-13 \pm 0{,}?}$	65 ± 5	Hickmott 1960	$p_R = 10^{-9}$ Torr, $T_A = 3000$ K
N			153 ± 10	Ehrlich 1966	Übersichtsartikel
O			150 ± 20	Engelmaier 1968	In diesem Artikel befindet sich eine Übersicht über Adenergiemessungen von O an W
J	80 ± 5		80 ± 5	McCarroll 1969	$p_R = 10^{-8}$ Torr, $T_A = 2600$ K
Li	88		70 - 95	Romanov 1958++ +++	$p_R = 10^{-7}$ Torr, Herkunft des Wertes nicht klar.
	70			Kaminsky 1966	+ fremdgasbedeckt
Na	59 ± 1	$(2 \pm 0{,}5).10^{-13}$	60 ± 3	Kaminsky 1966	+ $p_R = 3.10^{-9}$ Torr, $T_A > 2100$ K
	63			Starodubzew 1949+++	

1	2	3	4	5	6
Av	E_{amess} kcal/mol gemessen	I_o s	E_a kcal/mol	Literatur	Bemerkungen
K	57 ± 1	$(0,6 \pm 0,1).10^{-12}$	60 ± 5	Kaminsky 1966	+ siehe gleiches Zitat bei Na
	59 ± 5			Schürle 1969	+ $p_R = 2.10^{-9}$ Torr, T_A = 2700 K
	52 bis 61	$1,6.10^{-13} \pm 0,5$		Schmidt 1965++	FEM
	61			Starodubzew 1949+++	
	60 ± 5			Evans 1933+++	+
Rb	55 ± 1	$(1,6 \pm 0,1).10^{-12}$	55 ± 5	Kaminsky 1966	+ siehe gleiches Zitat bei Na
	60 ± 2	$2,5.10^{-13} \pm 0,?$		Hughes 1959++ +++	an 112-Ebene gemessen
	52 ± 1	$3,5.10^{-12} \pm 0,?$		Hughes 1959++ +++	+ an 112-Ebene gemessen
	56 ± 5			Evans 1933+++	+
Cs	68		65 ± 4	Utsugi(1) 1962++	FEM
	$61,5 \pm 1$	$(1,1 \pm 0,5).10^{-12}$		Scheer 1962++ +++	+ p_R 10^{-8} Torr, T_A = 2600 K
	65	$4,7.10^{-13}$		Taylor 1933+++	
	56 ± 5			Evans 1933+++	
Be	86 ± 2		88 ± 5	Zingermann(2) 1961	siehe Zitat des gleichen Autors bei Ba
	92 ± 2	$2.10^{-15} \pm 0,5$		Shelton 1966++	Vor jeder Messung geflasht. Vitondichtungen, Öldiffusionspumpe, N_2-Kühlfalle

1	2	3	4	5	6
Av	E_{amess} kcal/mol gemessen	τ_o s	E_a kcal/mol gemittelt	Literatur	Bemerkungen
Mg	65 ± 2		65 ± 2	Zingermann)(2)1961	siehe Zitat des gleichen Autors bei Ba
Ca	89 ± 2		89 ± 2	Zingermann (2)1961	s.Zitat des gleichen Autors bei Ba
Sr	75 bis 82		90 ± 7	Moore 1955++	$p_R = 10^{-13}$ Torr
	97 ± 5			Madey 1965++	FEM
	89 ± 3			Zingermann (2)1961	s.Zitat des gleichen Autors bei Ba
Ba	80 bis 86		86 ± 10	Moore 1955++	s.Zitat des gleichen Autors bei Sr
	87 ± 3	$1,6.10^{-13\pm0,2}$		Utsugi(2) 1962++	FEM
	108 ± 3			Gavrilyuk 1963	$p_R = 5.10^{-9}$ Torr, T_A 2500 K
	105 ± 3			Zingermann 1961(1)	$p_R = 10^{-9}$ Torr, T_A = 2600 K
	86 ± 3			Schmidt 1967	FEM
In	74 ± 5	$2.10^{-12\pm0,6}$	74 ± 5	Wassmuth 1969	$p_R = 10^{-9}$ Torr, T_A = 2700 K, extrapoliert auf O_2-Bedeckung $\sigma(O_2) = 0$
Ti	117 ± 5		117 ± 5	Shelton 1966++	s.Zitat des gleichen Autors bei Be
Cr	110 ± 2	$10^{-16\pm0,5}$	110 ± 2	Shelton 1966++	s.Zitat des gleichen Autors bei Be
Fe	112 ± 2	$10^{-17\pm0,5}$	112 ± 2	Shelton 1966++	s.Zitat des gleichen Autors bei Be
Ni	97,5 ± 2	$4.10^{-14\pm0,5}$	97 ± 2	Shelton 1966++	s.Zitat des gleichen Autors bei Be

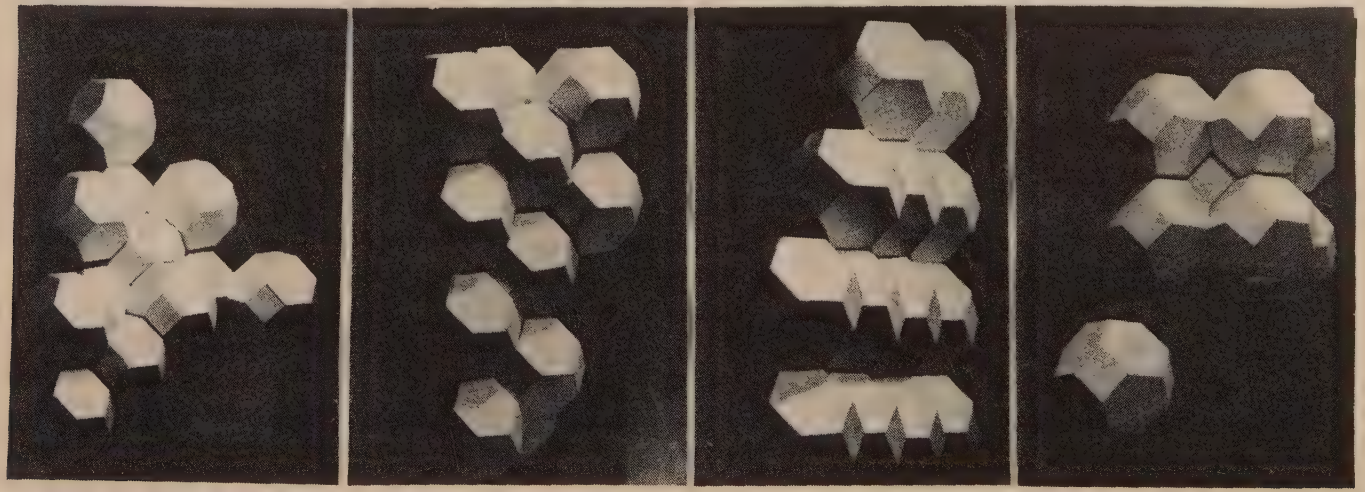


Fig. 22: Kubisch-raumzentriertes Gitter, welches aus Wigner-Seitz-Zellen zusammengesetzt ist. Fig. 22a: Bauprinzip eines solchen Gitters. Fig. 22b: 100-Ebene, Fig. 22c: 110-Ebene, Fig. 22d: 111-Ebene.

errechnen läßt, als rein angesehen werden. Nicht bei allen zitierten Messungen ist Reinheit der Oberfläche vorauszusetzen. Da aber, wie wir in den nächsten Abschnitten zeigen werden, sich alle gemessenen Adsorptionsenergien befriedigend zusammen beschreiben lassen, so glauben wir, daß zumindest die gemessenen Adenergien E_{amess} innerhalb der Fehlergrenzen den Adenergien bei reiner Oberfläche entsprechen. Auf die gemessenen präexponentiellen Faktoren kann sich die Unreinheit eventuell stärker auswirken. Darauf gehen wir in Abschnitt 2.3 ein.

Die Adsorptionsenergie E_a für Wolfram auf Wolfram sollte zwischen der Sublimationsenergie E_S am absoluten Nullpunkt und der Sublimationsenergie E_s abzüglich der gesamten molaren Oberflächenenergie Σ_{mol} liegen:

$$E_a(W) - \Sigma_{mol}(W) < E_a(W) < E_S(W) \qquad (36)$$

E_a und E_s sollen molare Größen sein. Die gesamte molare Oberflächenenergie Σ_{mol} wurde mit Hilfe der spezifischen Oberflächenenergie γ abgeschätzt: Die spezifische Oberflächenenergie (= Flächendichte der Freien Oberflächenenergie) von Wolfram beträgt nach feldelektronenmikroskopischen Messungen von BETTLER 1968.

$$\gamma(W) = 2800 \text{ ergcm}^{-2} \pm 10\%, \quad T = 2100 \text{ K}$$

Diese Messung steht im Einklang mit der Messung von CALVERLEY 1957 an flüssigem Wolfram:

$$\gamma(W) = 2300 \text{ ergcm}^{-2} \qquad T = 3650 \text{ K}$$

Von BARBOUR 1960 ist feldelektronenmikroskopisch ebenfalls der Wert von BETTLER gemessen worden.

Aus γ läßt sich die molare Oberflächenenergie γ_{mol}

$$\gamma_{mol} = \frac{\text{Freie Oberflächenenergie}}{\text{an der Oberfläche befindliche Stoffmenge}}$$

Mit Hilfe einer einfachen Modellvorstellung berechnen. Man stellt sich vor, daß das Metall aus einem kubisch primitiven Gitter besteht, dessen Gitterbausteine würfelförmig sind. Das Metall sei lückenlos aus diesen Würfeln zusammen gesetzt.

Die Oberfläche sei eben. Ist das molare Volumen des Metalls V_{mol}, so ist die molare Oberfläche

$$F_{mol} = \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Stoffmenge an Oberfläche}}$$

gleich

$$F_{mol} = N_A^{1/3} \cdot V_{mol}^{2/3} \qquad (37)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist. Mit (37) läßt sich die spezifische Oberflächenenergie γ in die molare Oberflächenenergie γ_{mol} umrechnen:

$$\gamma_{mol} = N_A^{1/3} \; V_{mol}^{2/3} \gamma$$

$$\frac{\gamma_{mol}}{\text{kcal mol}^{-1}} = 2 \; \frac{\gamma}{1000 \text{ erg cm}^{-2}} \; \left(\frac{V_{mol}}{\text{cm}^3\text{mol}^{-1}} \right)^{2/3} \qquad (38)$$

$$\gamma_{mol}^{(W)} = 25\text{kcal mol}^{-1} \pm 10\% \qquad T = 2100 \text{ K}$$

mit $V_{mol}^{(W)} = 9{,}55 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

Aus γ_{mol} kann die gesamte molare Oberflächenenergie

$$\Sigma_{mol} = \frac{\text{Innere Oberflächenenergie}}{\text{Stoffmenge an der Oberfläche}}$$

aus der Beziehung (WOLF)

$$\Sigma_{mol} = \gamma_{mol} - T \; \frac{d\gamma_{mol}}{dT} \qquad (39)$$

berechnet werden. Diese Gleichung hat dieselbe Struktur wie die Gibbs-Helmholtz-Gleichungen (BRDICKA). Sie soll hier deswegen nicht hergeleitet werden. Nach der Eotvösschen Regel

$$\gamma_{mol} = k_E \, (T - T_k) \qquad (40)$$

sollte

$$\frac{d\gamma_{mol}}{dT} = k_E$$

entsprechend dem Prinzip der korrespondierenden Zustände

eine stoffunabhängige Konstante sein. Für nichtassoziierende Flüssigkeiten gilt recht gut:

$$k_E \approx 4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \qquad (41)$$

Verwenden wir diesen Wert auch für Wolfram, so ergibt sich:

$$\Sigma_{mol}(W) = 35 \text{ kcal mol}^{-1} \pm 10\%$$

Damit haben wir aus der spezifischen Oberflächenenergie die gesamte molare Oberflächenenergie Σ_{mol} gewonnen. Die gesamte Oberflächenenergie ist unterhalb der kritischen Temperatur nur wenig temperaturabhängig (WOLF). Für $E_a(W)$ setzen wir gemäß diesen Ergebnissen:

$$E_a(W) = 180 \pm 20 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad = 2100 \text{ K} \quad (42)$$

In Tab.3, Spalte 4 sind die Adenergien mit den Fehlergrenzen eingetragen, die wir bei unseren Diskussionen benutzen werden. Liegt nur eine E_a-Messung vor, so sind die Adenergien dieser Messung und die sich aus diesen Messungen ergebenen Fehler angegeben. Sind mehrere Messungen zu einem Adsorptiv zitiert, so ist eine mittlere Adenergie angegeben und die Fehler sind so gewählt, daß die meisten gemessenen Adenergien innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

2.2.2 Empirische Beschreibung der Adsorption

2.2.2.1 Beschreibung der Chemisorption durch elektrostatische Kräfte

In diesem und den folgenden 2 Abschnitten wollen wir versuchen, die Adsorptionsenergie in Abhängigkeit von anderen Adsorptiveigenschaften möglichst einfach zu beschreiben und einen gewissen Einblick in den Bindungsmechanismus zu gewinnen. Wir wollen in diesem Abschnitt die ionische Bindung untersuchen.

Der Gedanke, die Adsorption auf Oberflächen allein auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen, ist alt und z.B. in dem Buch von HÜCKEL beschrieben. Das einfachste Modell, bei dem

man sich die Ladung des Adsorpt punktförmig denkt und als Wechselwirkung mit dem Metall reine Bildkraftwechselwirkung annimmt, ergibt als Adenergie, wenn das Adsorpt einfach geladen ist:

für positiv geladene Adsorpte:

$$E_a - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_o d_o} + \varphi_{As} - I_{Av} \tag{43}$$

$$\frac{E_a}{\text{kcal mol}^{-1}} = 83\,\frac{1}{d_o/\text{Å}} + \frac{\varphi_{As} - I_{Av}}{\text{kcal mol}^{-1}}$$

für negativ geladene Adsorpte:

$$E_a = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_o d_o} + A_{Av} - \varphi_{As}$$

Der Abstand des Adsorpt von der Oberfläche ist d_o. Das Glied $\varphi_{As} - I_{Av}$ bzw. $A_{Av} - \varphi_{As}$ entsteht durch die Überführung eines Elektrons in das Metall bzw. umgekehrt, um die einfach geladenen Ionen zu erzeugen. Die Abstände d_o von der Oberfläche sollten größer als die kleinsten in der Chemie vorkommenden Radien sein. Für positiv geladene Adsorpte sollte also

$$d_o \geq r_{IonExtr+} \tag{44a}$$

gelten, da nach Fig.11 $r_{IonExtr+}$ der kleinste Radius der in der Chemie vorkommenden positiven Ionen ist. Da wir nach 2.1.5 sogar annehmen, daß die Ionen höchstens einfach geladen sind, sollte man für positive geladene Adsorpte erwarten:

$$d_o \geq r_{Ion1+} \tag{44b}$$

wobei r_{Ion1+} der Radius der einfach geladenen positiven Ionen ist.

Zur Prüfung der Gl.(43) haben wir nach (43) jene d_o berechnet, mit deren Hilfe sich gerade die aus den Messungen gemittelten und in Tab.3, Spalte 4 eingetragenen Adenergien E_a ergeben. Diese d_o-Werte sind in Fig.12 und Fig.13 gegen die Radien r_{Ion1+} und $r_{IonExtr+}$ aufgetragen. Zur Berechnung der d_o-Werte ist nur Gl.(43a) verwendet worden, obwohl deren Gebrauch bei Cu, Hg und Au-Elementen mit negativem Oberflächendipolmoment- eigentlich nicht gerechtfertigt ist -. Man erkennt in Fig.12 und 13 auch deutlich, daß zumindest Au und Hg eine Sonderstellung einnehmen. Nach Fig.12 und 13 sind die Elemente mit positivem Dipolmoment in zwei Gruppen einzuteilen. Die Alkalien, die typische Ionenbildner sind, sind in einem Abstand d_o gebunden, der gleich bzw. größer als r_{Ion1+} oder $r_{IonExtr+}$ ist. Die Abstände der Alkalien von der Oberfläche können näherungsweise durch den Ausdruck

$$d_o = 0{,}65\ r_{Ion1+} + 0{,}3\ \text{Å} \qquad (45)$$

beschrieben werden. (Bei den Alkalien ist $r_{Ion1+} = r_{IonExtr+}$). Die anderen in Fig.12 und 13 eingetragenen Elemente sind im Unterschied zu den Alkalien nicht so typische Ionenbildner. An der Oberfläche zeichnet sich diese Gruppe dadurch aus, daß die Atome nach Fig.12 und 13 mit d_o-Werten gebunden sind, die z.T. nicht Bedingung (44) genügen. Wenn man von den Elementen mit negativem Dipolmoment an der Oberfläche absieht, so kann man wie aus Fig.12 und 13 hervorgeht, d_o annähernd durch die Gl.

$$d_o = 0{,}3\ r_{Ion1+} + 0{,}3\ \text{Å}, \qquad (46)$$

$$d_o = 0{,}35\ r_{IonExtr+} + 0{,}3\ \text{Å} \qquad (47)$$

berechnen. Die Erdalkalien liegen besonders gut auf den durch (46) und (47) beschriebenen Geraden.

Um auch bei den Elementen der zweiten Gruppe Bedingung (44) zu erfüllen, kann die Polarisation der Ionen berücksichtigt werden (De BOER). Die Bindungsenergie E_a setzt sich dann aus

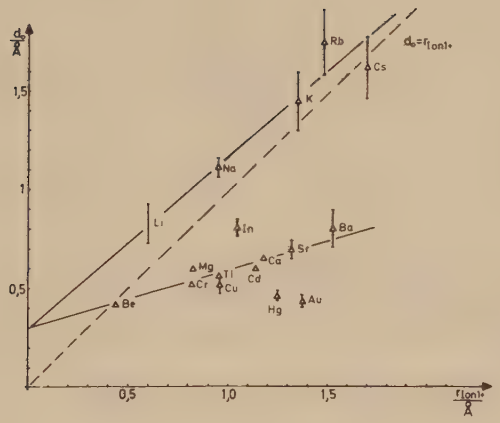


Fig.12 Die Abstände d_o von der Wolframoberfläche, bei denen sich nach Gl. (43)

$$E_a = \frac{e^2}{16\pi\,\varepsilon_o\,d_o} + \varphi_{As} - I_{Av}$$

die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a (Tab.3) ergeben, aufgetragen gegen den Radius r_{Ion1+} (Fig.11) der Adsorptive.
Die eingezeichneten Geraden werden durch die Gl.(45) und (46) beschrieben. Bei Th und Li sind keine Punkte eingezeichnet, da ihre Adenergien nur ungenau bekannt sind.

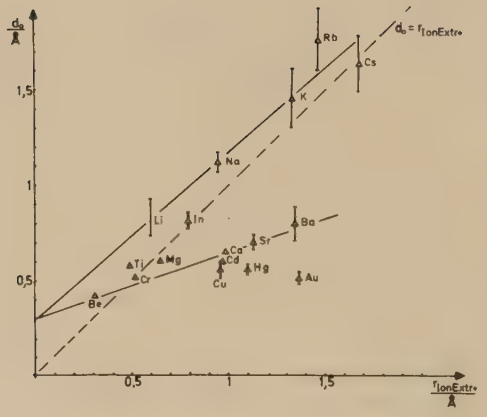


Fig.13 Die Abstände d_o von der Wolframoberfläche, bei denen sich nach Gl. (43)

$$E_a = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_o d_o} + \varphi_{As} - I_{Av}$$

die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a (Tab.3) ergeben, aufgetragen gegen den Radius $r_{IonExtr+}$ (Fig.11) der Adsorptive.
Die eingezeichneten Geraden werden durch die Gl.(45), (47) beschrieben. Bei Th und Li sind keine Punkte eingezeichnet, da ihre Adenergien nur ungenau bekannt sind.

zwei Anteilen zusammen:

$$E_a = E_{aIon} + E_{aPol} \tag{48}$$

Der erste Teil stellt den ionischen Anteil nach (43a) und der 2. Teil den Polarisationsanteil dar. Bei einer Polarisierbarkeit α kann die Polarisationsenergie durch folgende Formel berechnet werden:

$$E_{apol} = \int_{\infty}^{d_o} \xi \,\mathrm{grad}\, \xi \, dz = \frac{\alpha \xi^2(d_o)}{2} \tag{49}$$

wobei über den Weg senkrecht zur Oberfläche von $d = \infty$ (Feldstärke $\xi = 0$) bis zum Abstand d_o von der Oberfläche integriert werden muß. Setzen wir für $\xi(d)$ das durch die Bildkraftwechselwirkung erzeugte Feld:

$$\xi = \frac{e^2}{16 \pi \varepsilon_o d^2} \tag{50}$$

so ergibt sich mit (50) und (49):

$$E_{aPol} = \alpha \frac{e^2}{256 \pi^2 \varepsilon_o^2 d_o^4}$$

Die Polarisierbarkeit errechnen wir nach Gl.(8), indem wir dort $\nu = 1$ setzen. Man erhält:

$$\frac{E_a}{kcal/mol} = 20{,}6 \frac{(r/A)^3}{(d_o/A)^4} \tag{51}$$

Statt r_{kov} in (8) ist hier ein weniger spezifizierter Teilchenradius r gesetzt worden. Mit $r = d_o$ erhält man aus Gleichung (48):

$$\frac{E_a}{kcal/mol} = 103{,}6 \frac{1}{d_o/A} + \frac{\varphi_{As} - I_{Av}}{kcal/mol} \tag{52}$$

Errechnet man mit (52) die d_o-Werte, mit denen sich die gemessenen Adenergien ergeben, so erhält man d_o-Werte, die um etwa 20% größer als die nach (43a) errechneten Werte sind. Aus Fig.12 und 13 erkennt man, daß selbst mit diesen d_o-Werten noch keine Abstände erreicht, die Bedingung (44) genügen.

Um den Abstand $d_o = r_{IonExtr+}$ zu erreichen, ist von SCHMIDT 1967 zum ionischen Anteil E_{aIon} ein van der Waals-Anteil E_{avdW} hinzugenommen worden:

$$E_a = E_{aIon} + E_{avdW} \tag{53}$$

Auf die Berechnung des van der Waals-Anteils wollen wir hier nicht eingehen. Die van der Waals-Energien liegen zwischen 0 und 40 kcal/mol.

Von de Boer (DE BOER) ist 1934 vorgeschlagen worden, bei der Adsorption alle 3 Energieanteile E_{aIon}, E_{aPol}, E_{avdW} zu berücksichtigen.

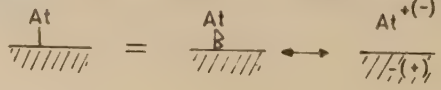
Mit den Elementen mit negativem Dipolmoment könnte man ähnliche Überlegungen ausgehend von (43b) anstellen. Nach (43b) ergeben sich für diese Elemente sehr kleine ja sogar negative d_o-Werte. Dies zeigt, daß für diese Elemente die Ionenbindung nach (43a) kaum anwendbar ist.

Aus den Betrachtungen dieses Abschnitts könnte man folgern, daß es gerechtfertigt ist, zumindest die Adsorption der Alkalien durch das primitive Ionenbindungsmodell, wie es durch Gl.(43) angegeben wird, zu beschreiben. Auch das große Dipolmomente der Alkalien an der Oberfläche (Tab.1) könnte dafür sprechen. Bei allen anderen Elementen, die in Fig.12 und 13 eingetragen sind, müßte das primitive Ionenbindungsmodell modifiziert werden, um Bed.(44) zu erfüllen.

Interessant sind die von uns gefundenen durch Gl.(45) bis (47) beschriebenen empirischen Beziehungen. Sie sollte man, wenn man das Ionenmodell weiterentwickeln will, berücksichtigen. Insbesondere sollte man nach ähnlichen Beziehungen bei anderen Adsorbenmaterialien suchen.

2.2.2.2 Beschreibung der Chemiesorption durch ionisch-metallische Resonanz

Da der ionische Bindungsmechanismus bei den Elementen mit nicht verschwindendem Dipolmoment sicher eine Rolle spielt, andererseits die Metallatome die für sie typische Metallbindung eingehen, so ist es naheliegend, sich die Bindung zwischen Adsorptiv und Adsorbens als Resonanzbindung zwischen Ionenbindung und Metallbindung vorzustellen:



Der schraffierte Teil mit dem waagerechten Strich soll symbolisch das Adsorbens darstellen, das Zeichen $\wr$ den metallischen Grenzzustand symbolisieren. Der Doppelpfeil weist auf die Resonanz zwischen Ionenbindung und Metallbindung hin. Bei Elementen mit negativem Dipolmoment auf der Oberfläche gelten bei dem ionischen Grenzzustand die in Klammer gesetzten Vorzeichen.

Rein metallische Bindung erwartet man bei jenen Elementen, deren Oberflächendipolmoment klein ist. Nach dem Elektronegativitätskriterium (17) würde man bei W,Cr,Cu,Be,Ti,Fe, Cd,In,Hg,Ni metallische Bindung erwarten. Das Austrittsarbeitskriterium (19) gibt für W,Cr,Cu,Au,Hg,Fe,Ni sehr kleine Dipolmomente an der Oberfläche an. Das Kriterium (23) (Ionisierungsenergie minus Austrittsarbeit) schließlich ergibt die Elemente Be,Cd,Au,Hg und eventuell auch Fe,Cu,Ni,W als Adsorptive, die metallisch gebunden sein sollten.

Tab.4 Vergleich der Differenzen zwischen gemessener mittlerer Adenergie E_a und metallischer Bindungsenergie E_m mit den Elektronegativitätsdifferenzen $\chi^P_{As} - \chi^P_{Av}$.

1	2	3	4	5
Av	$\frac{E_m}{kcal/mol}$	$\frac{E_a - E_m}{kcal/mol}$	$\frac{\chi^P_{As} - \chi^P_{Av}}{eV}$	$\frac{23\left[\frac{\chi^P_{As} - \chi^P_{Av}}{eV}\right]^2}{kcal/mol}$
Li	55	15 bis 40	0,7	11,2
Na	45	15 ± 3	0,8	14,7
K	41	19 ± 5	0,9	18,6
Rb	39	16 ± 5	0,9	18,6
Cs	38	27 ± 4	1,0	23,0
Mg	52	13 ± 2	0,5	5,8
Ca	59	30 ± 2	0,7	11,2
Sr	57	33 ± 7	0,7	11,2
Ba	56	30 ± 10	0,8	14,7
Th	120	57 bis 84	0,4	3,7

Der Gedanke, die Adsorption als Resonanz zweier Grenzzustände - eines ionischen und eines nicht ionischen - zu verstehen ist alt und z.B. von (ELEY 1950), (STEVENSON 1955) (siehe Abschnitt 2.2.2.4) bei Gasadsorption angewendet worden. Neu an unseren Überlegungen ist, daß wir zur Abschätzung der metallischen Bindungsenergie nicht auf Erfahrungen der Quantenchemie zurückgreifen, sondern den metallischen Bindungsanteil durch direkten Vergleich der Adenergie mit einer typischen metallischen Bindungsenergie bestimmen. Dazu haben wir in Fig.14 die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a gegen die Sublimationsenergie der Adsorptivmetalle E_{SAv} am absoluten Nullpunkt aufgetragen. Wie aus Fig.14 ersichtlich, liegen die Adwärmen E_a jener Elemente, bei denen wir eine metallische Bindung erwarten, recht gut auf einer Geraden, die durch die Gl.

$$\frac{E_a}{\text{kcal mol}^{-1}} = 23 + 0{,}85\ \frac{E_{SAv}}{\text{kcal mol}^{-1}}\ ,\quad \frac{E_a}{eV} = 1 + 0{,}85\ \frac{E_{SAv}}{eV} \qquad (54)$$

beschrieben wird. Es scheint deswegen gerechtfertigt die durch Gl. (54) angegebene Bindungsenergie als metallische Bindungsenergie E_m aufzufassen. Für Elemente mit rein metallischer Bindung ist dann:

$$E_a = E_m$$

Auf diesen einfachen Zusammenhang zwischen E_{SAv} und E_a ist bis jetzt noch nicht aufmerksam gemacht worden.

Wir wollen nun versuchen, auch die Adenergien der Elemente mit echter metallisch-ionischer Resonanz abzuschätzen. Dazu haben wir in Tab.4, Spalte 3 die Energiedifferenz $E_a - E_m$ und in Spalte 4 die Elektronegativitätsdifferenz $\chi^P_{As} - \chi^P_{Av}$ für die Alkalien und Erdalkalien eingetragen. Aus Tab.4 geht hervor, daß man offenbar annähernd die Adenergien E_a dieser Elemente durch den Ausdruck

$$\frac{E_a}{\text{kcal/mol}} = \frac{E_m}{\text{kcal/mol}} + \nu\, 23\left(\frac{\chi^P_{Av} - \chi^P_{As}}{eV}\right)^2$$

$$\frac{E_a}{eV} = \frac{E_m}{eV} + \nu\left(\frac{\chi^P_{As} - \chi^P_{Av}}{eV}\right)^2 \qquad (55)$$

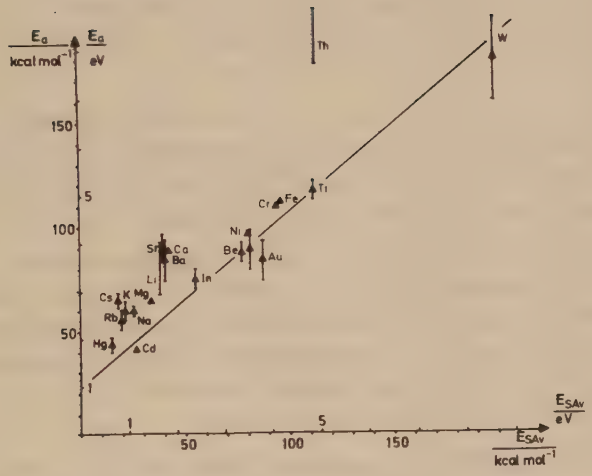


Fig.14 Die aus den Messungen gemittelte Adenergie E_a (Tab.3), aufgetragen gegen die Suplimationsenergie E_{SAv} der Adsorptive am absoluten Nullpunkt (NESMEYANOV).

▲: Adsorptive, bei denen nach Abschnitt 2.2.2.2 rein metallische Adsorption an der Wolframoberfläche zu erwarten ist.

△: Adsorptive, bei denen ein ionischer Bindungsanteil an der Wolframoberfläche zu erwarten ist.

Die eingezeichnete Gerade wird durch Gl.(54) beschrieben. Bei Th und Li sind keine Punkte eingezeichnet, da ihre Adenergien nur ungenau bekannt sind.

beschreiben kann, wobei E_m durch (54):

$$\frac{E_m}{\text{kcal mol}^{-1}} = 23 + 0{,}85 \frac{E_{SAv}}{\text{kcal mol}^{-1}} \qquad \frac{E_m}{\text{eV}} = 1 + 0{,}85 \frac{E_{SAv}}{\text{eV}}$$

zu berechnen ist. Die Wertigkeit v in Gl.(55) ist für die Alkalien v = 1 und für die Erdalkalien v = 2. Ein ähnliches Glied wie das zweite in Gl.(55) ist von PAULING angegeben worden (Gl. V1).

Die Gleichung (V1) gilt befriedigend für heteropolare aber überwiegend kovalente Bindung. Aus der Ähnlichkeit der Gl.(55) mit (V1) könnte man folgern, daß auch die Alkalien und Erdalkalien im wesentlichen nichtionisch gebunden sind.

Bei den Alkalien kann also entweder entsprechend den Argumenten des vorigen Abschnitts eine ionische Bindung oder aber eine heteropolare Bindung angenommen werden. Welche Bindungsart in Wirklichkeit vorliegt, kann endgültig nicht entschieden werden, wenn auch das große Oberflächendipolmoment der Alkalien an W für eine ionische Bindung spricht.

Mit den Erkenntnissen dieses Abschnitts können wir die Adenergien E_a der Metalle abschätzen. Das Ergebnis ist in Fig.15 eingetragen. Wir haben dort auch die Adenergien der Nichtmetalle angegeben, soweit sie uns bekannt sind. Soweit wie möglich haben wir uns bei der Aufstellung der Fig.15 bemüht, Meßwerte zu benutzen. Wenn Messungen nicht vorhanden waren, haben wir bei den Metallen E_a nach Gl.(54) berechnet. Die wirkliche Adenergien dürften höchstens größer sein. Die Erfahrungen von (WEIERSHAUSEN 1965) weisen darauf hin, daß z.B. die Adenergien der Seltenen Erden durch (54) etwa richtig beschrieben werden. Die Sublimationsenergien der Seltenen Erden wurden (THORN 1966) entnommen.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch auf eine bis heute verwendete Methode, die metallische Bindungsenergie zu berechnen, eingegangen werden. In Analogie zu ähnlichen Mitteilungen bei der Berechnung von Dissoziationsenergien (PAULING) ist von (DE BOER 1934) erstmalig vorgeschlagen worden, die metallische Bindungsenergie E_m durch folgenden Ausdruck zu berechnen:

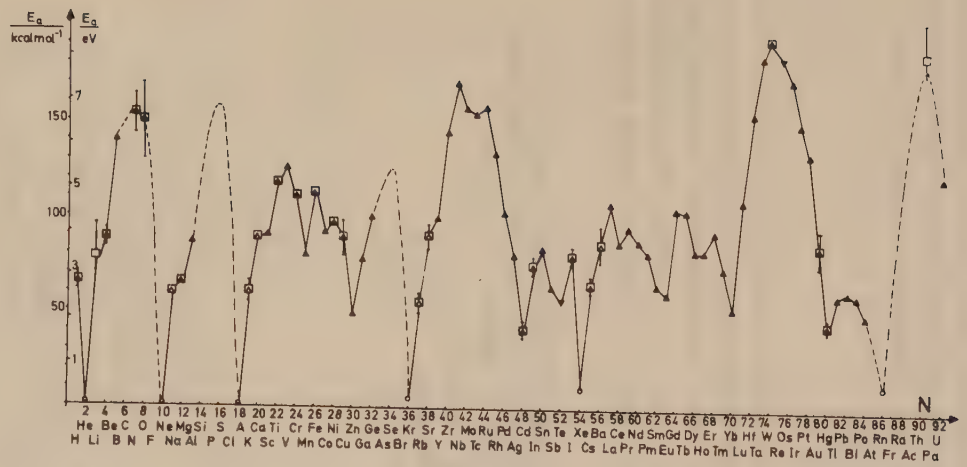


Fig.15 Die Adenergien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl N.
▲ : Nach Gl.(54) extrapolierte Adenergien. ◮ : Aus den Messungen gemittelte Adenergien (Tab.3, Spalte 4), die bei metallischen Adsorptiven nach Abschnitt 2.2.2.2 auf metallischer Bindung beruhen sollten. ◬ : Aus den Messungen gemittelte Adenergien (Tab.3, Spalte 4), die nach Abschnitt 2.2.2.2 ionische Bindungsanteile enthalten sollten. □ : Nur ungenau bekannte Adenergien (Tab.3, Spalte 4)
○ : Adenergien der Edelgase nach Kaminsky. Die Adenergien von He, Ne und Rn wurden aus den Adenergien von A, Kr und Xe linear extrapoliert. ---- : Vermuteter Verlauf der Adenergie in Ordnungszahlbereichen, in denen die Adenergien nicht bekannt sind.

$$E_m = b\sqrt{E_{SAs} \cdot E_{SAv}} \qquad (58)$$

wobei b eine empirische Konstante ist, die nach de Boer für Cs den Wert b= 0,5 hat. Von Rasor Warner (RASOR 1964) und Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1964) ist (58) ebenfalls für die Berechnung der nichtionischen Bindungsenergie verwendet worden. In Fig. 16 sind die gemessenen Energien E_a gegen E_{SAv} aufgetragen. Man sieht, daß für b gilt:

$$\frac{1}{2} < b < 1 \qquad (59)$$

Die b-Werte sind von Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1964) abgeschätzt worden (siehe Abschnitt 2.2.2.4). In Tab.5 sind die aus Fig.16 für die rein metallisch gebundenen Elemente bestimmten b-Werte und die von Levine-Gyftopoulos errechneten eingetragen. Man erkennt, daß die Übereinstimmung schlecht ist.

Tab.5 Vergleich der aus Fig.16 bestimmten b-Werte mit den von Levine-Gyftopoulos errechneten Werten (Abschnitt 2.2.2.4.3). Die b-Werte sind definiert durch die Beziehung:

$$b = \frac{E_a}{\sqrt{E_{SAs} \cdot E_{SAv}}}$$

1	2	3
Av	b nach Levine-Gyftopoulos	b nach Fig.16
Cd		$0,56 \pm 0,03$
Hg		$0,79 \pm 0,1$
In	0,88	$0,70 \pm 0,1$
Be	0,78	$0,71 \pm 0,05$
Au		$0,69 \pm 0,1$
Cu		$0,71 \pm 0,1$
Ni	1,0	$0,77 \pm 0,02$
Cr	1,0	$0,81 \pm 0,02$
Fe	1,0	$0,81 \pm 0,02$
Ti	1,0	$0,78 \pm 0,04$
W	1,0	$0,95 \pm 0,05$

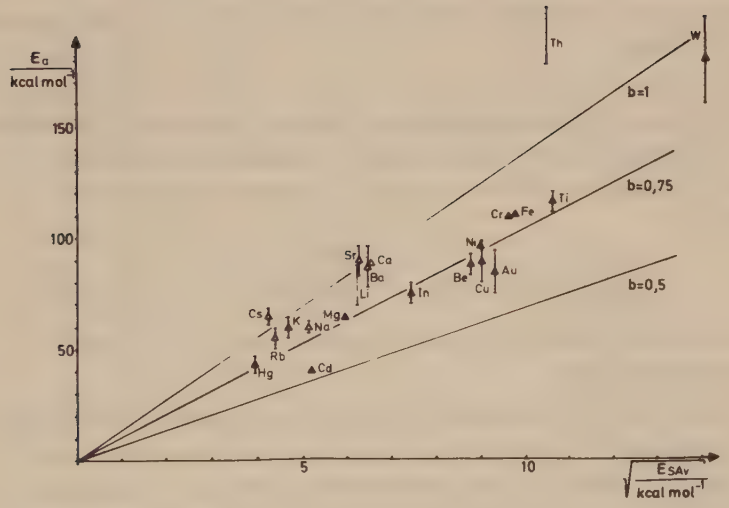


Fig.16 Die aus den Messungen gemittelten Adenergien (Tab.3), aufgetragen gegen

$$\sqrt{\frac{E_{SAv}}{\text{kcal mol}^{-1}}}$$

zur Nachprüfung des Zusammenhangs

$$E_a = b \sqrt{E_{SAv} \cdot E_{SAs}}$$

E_{SAv} bzw. E_{SAs} : Sublimationsenergie des Adsorptiv bzw. Adsorbens am absoluten Nullpunkt. E_{SAs} (W) = 202 kcal/mo (NESMEYANOV)

▲ Adsorptive, bei denen nach Abschnitt 2.2.2.2 metallische Bindung zu erwarten ist.

△ Adsorptive, bei denen ein ionischer Bindungsanteil an der Oberfläche zu erwarten ist.
Bei Thorium und Litium sind keine Meßpunkte eingezeichnet, da ihre Adenergien nur ungenau bekannt sind. Sie sollten ionische Bindungsanteile bei der Adsorption besitzen. Daher passen sie eingezeichnet ist b

2.2.2.3 Beschreibung der Chemisorption durch ionisch-kovalente Resonanz

Statt die Bindung an der Oberfläche als ionisch-metallische Resonanz zu verstehen, kann man auch versuchen, sie mit der Dissoziationsenergie $D(Av_2)$ der Moleküle Av_2 in Verbindung zu bringen. Man würde sich dann also die Chemisorption an der Oberfläche als ionisch-kovalente Resonanz vorstellen. Daß an der Oberfläche auch kovalente also spinabsättigende Bindungsanteile bei der Adsorption vorhanden sind, ist bei der Gasadsorption z.B. durch magnetische Messungen von Broeder et al. (BROEDER 1956) bewiesen (siehe auch Monographie von (SELWOOD)).

In Fig.17 sind die Adenergien E_a gegen $D(Av_2)$ aufgetragen. Ersichtlich ist eine Korrelation kaum zu erkennen. Es scheint, daß die Adenergien der Metalle mit geringen Wertigkeiten (Hg,Cd,Rb,K,Na,Cu,Ni) durch einen linearen Zusammenhang mit $D(Av_2)$

$$\frac{E_a}{\text{kcal mol}^{-1}} = 42 + \frac{D(Av_2)}{\text{kcal mol}^{-1}} \qquad (60)$$

zu beschreiben sind. Auf dieser Geraden liegt auch die Adenergie von J.

Daß gegenüber der Auftragung $E_a(E_{SAv})$ bei dieser Darstellung eine Korrelation wesentlich schwieriger sichtbar ist, ist verständlich, denn die Valenzzustände, die zur Bindung der Zweiermoleküle führen, können von jenen verschieden sein, die die Bindung an der Oberfläche erzeugen. Die zweiwertigen Erdalkalien zeichnen sich z.B. durch sehr kleine Dissoziationsenergien $D(Av_2)$ aus, da sie mit ihren zwei s-Elektronen eine abgeschlossene s-Schale besitzen. An der Oberfläche sind die Erdalkalien offenbar in einem anderen Valenzzustand, da sie fest gebunden sind.

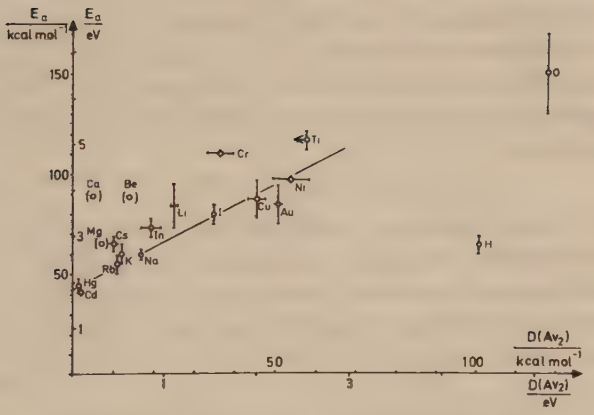


Fig.17 Die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a (Tab.3), aufgetragen gegen die Dissoziationsenergien $D(Av_2)$.

Die Dissoziationsenergien wurden (DROWART 1967) entnommen. Bei Ca,Mg und Be sind die Dissoziationsenergien nicht sicher. Bei Ti ist nur nachgewiesen: $D(Ti_2) < 58$ kcal/mol.

Die eingezeichnete Gerade wird durch Gl.(60) beschrieben. Bei Li ist kein Punkt angegeben, da die Adenergie von Li nur ungenau bekannt ist.

2.2.2.4 Diskussion und Kritik bekannter empirischer Theorien der Resonanzbindung auf Oberflächen

2.2.2.4.1 Verfahren von Eley-Stevenson

In Analogie zu den Verfahren der Molekülchemie (PAULING) ist von Eley-Stevenson vorgeschlagen worden, folgenden Ausdruck für die Adsorptionsenergie zu verwenden (ELEY 1950) (STEVENSON 1955):

$$E_a = \frac{1}{2} \left(\nu D(As\text{-}As) + D(Av_2) \right) + \Delta E_{Heterpolar} \quad (61)$$

wobei ν die Wertigkeit sein soll, mit der das Adsorpt an das Adsorbens gebunden ist. Es wird bei dieser Formel vorausgesetzt, daß das Adsorptiv mit der gleichen Wertigkeit an das Adsorbens gebunden wird, wie es im Molekül Av_2 vorliegt. D(As-As) - die Bindungsenergie einer As-As-Bindung wird nach Eley-Stevenson aus der Sublimationsenergie E_S durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$D(A_s - A_s) = \frac{1}{6} E_S \quad (62)$$

Der Faktor 1/6 ist leicht zu erklären: Nimmt man an, daß in den Metallen jedes Atom etwa 12 Nachbarn hat, dann ist, wenn man eine Bindung allein zu diesen Nachbarn voraussetzt, die Bindungsenergie E einer Atom-Atom-Bindung pro Atom:

$$E = \frac{1}{12} E_s \quad (63)$$

Da D(As-As) die Bindungsenergie für 2 mol Atome also für 1 mol Moleküle ist, gilt:

$$D(As\text{-}As) = \frac{1}{6} E_s \quad (64)$$

Der heteropolare Anteil ΔE_{Het} wird von Eley und Stevenson verschieden behandelt. Eley setzt nach Pauling:

$$\Delta E_{Het} = 23 \, (\Delta \chi^P)^2 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (65)$$

Die in Formel (65) verwendete Elektronegativitätsdifferenz $\Delta \chi^P$ wird aus dem gemessenen Oberflächendipolmoment durch die Beziehung:

$$\Delta \chi^P = \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu}{D} \quad (66)$$

bestimmt. Auf diese Art $\Delta \chi^P$ zu bestimmen, ist die Umkehrung des Gedankens von Malone (MALONE 1933) (siehe Kapitel 2.1.3,

der das Dipolmoment aus der Elektronegativitätsdifferenz bestimmte. Der Faktor 1/2 taucht bei dem ursprünglichen Ausdruck von Eley nicht auf. Wir müssen ihn einfügen, weil wir unser Dipolmoment durch die Beziehung $\Delta\varphi = \frac{e\mu}{2\varepsilon_o}$ definiert haben anstatt wie bei Eley durch den Ausdruck:

$$\Delta\varphi = \frac{e\mu}{\varepsilon_o}$$

Wegen der Unsicherheit der Bestimmung des Dipolmomentes ist von Stevenson vorgeschlagen worden, für $\Delta\chi^P$ zu setzen:

$$\Delta\chi = \chi^{PM}_{As} - \chi^{P}_{Av} \qquad (67)$$

Das Eley- und das Stevensonverfahren ist von beiden ursprünglich für Gase auf Wolfram verwendet worden. In Tab.6 und 7 sind für H,O,N,J die Adsorptionsenergien nach beiden Methoden berechnet. Für H und N ist die Übereinstimmung in Tab.6 zwischen gemessenen und berechneten Werten gut. Nach dem Stevensonverfahren ergibt sich nur für H eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

Für die Berechnung der Adenergie von Metalladsorptiven wird die Anwendbarkeit der Gl.(61) durch die für die Rechnung notwendige Kenntnis der Wertigkeit stark eingeschränkt: Nur wenige Metalle treten immer mit der gleichen Wertigkeit auf (z.B. Alkalien und Erdalkalien), Das Eleyverfahren zur Berechnung des heteropolaren Anteils ΔE_{Met} versagt bei Metallen. Es würden sich wegen der großen Dipolmomente ungewöhnlich große Elektronegativitätsdifferenzen ergeben. Bei Anwendung der Formeln (65) und (66) würden sich dann zu große heteropolare Anteile ergeben. In Tab.8 sind die Adenergien nach dem Stevensonverfahren für einige Metalle und für alle bei diesen Metallen auftretenden Wertigkeiten berechnet. Es ist ersichtlich, daß sich bei einigen Metallen eine Wertigkeit finden läßt, mit der die Adenergien richtig wiedergegeben werden. Bei den Alkalien, Erdalkalien, Cu,Ni,Au und Hg ergeben sich zu kleine Werte. Das Eley-Verfahren, sowie das Stevenson-Verfahren scheinen also zur Berechnung von Adenergien ungeeignet zu sein.

Tab.6 Berechnung der Adenergien von H,O,N und J an Wolfram nach der Eley-Methode. Die Oberflächendipolmomente μ wurden (ELEY 1950) entnommen. ν ist die Wertigkeit der Adsorptive. Die einwertige Bindungsenergie D(As-As) der Adsorbensatome ist nach Gl.(63) berechnet. Die Dissoziationsenergien $D(Av_2)$ sind (GRAY) entnommen. Zum Vergleich sind in Spalte 7 die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a angegeben. (Tab.3)

1	2	3	4	5	6	7
Av	$\frac{\mu}{D}$	$\frac{D(As\text{-}As)}{kcal/mol}$	ν	$\frac{D(Av_2)}{kcal/mol}$	$\frac{E_{atheor}}{kcal/mol}$	$\frac{E_a}{kcal/mol}$
H	-0,92	33,6	1	103	73	65 ± 5
O	-1,56	33,6	2	117	106	150 ± 20
N	-1,22	33,6	3	224	171	153 ± 10
J		33,6	1	35,5	35,5	80 ± 5

Tab.7 Berechnung der Adenergien (Spalte 6) von H,O,N,J an Wolfram nach der Stevensonmethode. Die einwertige Bindungsenergie D(As-As) ist nach Gl.(63) berechnet. Die Dissoziationsenergien $D(Av_2)$ sind (GRAY) entnommen. Zum Vergleich sind in Spalte 7 die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a angegeben. (Tab.3)

$\chi^{PM}_{As}(W) = 1,6$ eV

	2	3	4	5	6	7
Av	$\frac{\chi^P_{Av}}{eV}$	$\frac{D(As\text{-}As)}{kcal/mol}$	ν	$\frac{D(Av_2)}{kcal/mol}$	$\frac{E_{atheor}}{kcal/mol}$	$\frac{E_a}{kcal/mol}$
H	2,1	33,6	1	103	74	65 ± 5
O	3,5	33,6	2	117	175	150 ± 20
N	3,0	33,6	3	224	207	153 ± 10
J	2,5	33,6	1	35,5	53	80 ± 5

Tab.8 Berechnung der Adenergien der Metalle an Wolfram nach der Stevenson-Methode. Die einwertige Bindungsenergie D(As-As) ist nach Gl.(63) berechnet. Die Dissoziationsenergien sind (DROWART 1967) entnommen. Die Berechnung ist für die verschiedenen vorkommenden Wertigkeitenvdurchgeführt. Zum Vergleich sind in Spalte 7 die aus den Messungen gemittelten Adenergien E_a (Tab.3) eingetragen.

$\chi^{PM}_{As}(W) = 1{,}6$ eV

1	2	3	4	5	6	7
Av	χ^{P}_{Av} / eV	D(As-As) / kcal/mol	v	$D(Av_2)$ / kcal/mol	E_{atheor} / kcal/mol	E_a / kcal/mol
Li	1,0	33,6	1	25	38	70 bis 95
Na	0,9	33,6	1	17	37	60 ± 3
K	0,8	33,6	1	12	38	60 ± 5
Rb	0,8	33,6	1	11	37	55 ± 5
Cs	0,7	33,6	1	10,5	41	65 ± 4
Be	1,5	33,6	2	(14)	41	88 ± 5
Mg	1,2	33,6	2	(7)	39	65 ± 2
Ca	1,0	33,6	2	(5)	44	89 ± 2
In	1,7	33,6	1	20	27	74 ± 5
	1,7	33,6	3	20	51	74 ± 5
Ti	1,5	33,6	2	58	63	117 ± 5
	1,5	33,6	3	58	80	117 ± 5
	1,5	33,6	4	58	97	117 ± 5
Cr	1,6	33,6	2	36 ± 7	52	110 ± 2
	1,6	33,6	3	36 ± 7	68	110 ± 2
	1,6	33,6	6	36 ± 7	119	110 ± 2
Ni	1,8	33,6	1	55 ± 5	45	97 ± 2
	1,8	33,6	3	55 ± 5	78	97 ± 2
Cu	1,9	33,6	1	45	41	90 ± 10
	1,9	33,6	2	58	41	90 ± 10
Cd	1,7	33,6	2	2	35	41 ± 2
Au	2,4	33,6	1	51	61	85 ± 10
	2,4	33,6	3	51	94	85 ± 10
Hg	1,9	33,6	1	1,4	20	44 ± 4
	1,9	33,6	2	1,4	36	44 ± 4

Es lassen sich Modifikationen der Eley-Stevenson-Methode denken:

a. Man könnte, wie es in Wirklichkeit sicher der Fall ist, annehmen, daß die Moleküle Av_2 nicht mit der selben Wertigkeit gebunden sind wie die Atome an der Oberfläche. Hat die Wertigkeit der Bindung im Molekül Av_2 den Wert $\varkappa$ und die Wertigkeit der Bindung an der Oberfläche den Wert ν, so gilt:

$$E_a = \frac{1}{2}\left(\nu \cdot D(A_s\text{-}A_s) + \frac{\nu}{\varkappa} D(Av_2)\right)$$

wenn man zusätzlich annimmt, daß die Bindungsenergie einer Einfachbindung der $\varkappa$-te Teil einer $\varkappa$-wertigen Bindungsenergie ist. Diese Voraussetzung ist allgemein nicht erfüllt. Z.B. gilt beim Sauerstoff (COTTON): D(O=O) = 117 kcal/mol, D(O-O) = 35 kcal/mol.

b. Man könnte berücksichtigen, daß die nach Formel (64) berechnete Energie D(As-As) nicht die Bindungsenergie einer einwertigen Bindung ist. Die einzige Größe, mit der (64) zu korrigieren wäre, ist der Bindungsgrad n (PAULING). Er liegt bei Metallen zwischen 1/12 und 6/12 und ist definiert:

$$n = \frac{\text{Anzahl der Valenzelektronen/Atom}}{\text{Anzahl der Bindungen von diesem Atom aus}}$$

Setzt man Proportionalität zwischen Bindungsgrad und Bindungsenergie voraus, so würde man für die einwertige Bindung zu hohe Bindungsenergien erhalten. Z.B.:
Bindungsgrad des Na-Metalls : $n \approx 1/12$
$D(Na\text{-}Na)_{einwertig} = 12(1/6)E_s = 51{,}5$ kcal/mol
$D(Na_2)_{Exp} = 17{,}3 \pm 0{,}7$ kcal/mol (DROWART 1967).

c. Man könnte versuchen, aus E_{SAv} die Dissoziationsenergie $D(Av_2)$ zu berechnen, wie es auch bei (64) geschehen ist.

Wir wollen auf diese möglichen Modifikationen nicht eingehen, weil zusätzlich weitere unsichere Parameter eingeführt werden müßten, so daß diese Änderungen nicht lohnen.

2.2.2.4.2 Methoden von Higuchi und Brodd

Die von Higuchi und Brodd (HIGUCHI 1957) (BRODD 1958) angewendeten Methoden unterscheiden sich von den bisher erwähnten, denn es werden quantenmechanische Argumente zur Herleitung benutzt.

Da uns in diesem Teil im wesentlichen die gewonnenen Formeln und weniger ihre Begründung interessieren, wollen wir nur kurz mitteilen, wie die Autoren zu den Endformeln gelangen:

Der Zustand des Systems Adsorpt-Adsorbens sei durch die Wellenfunktion ψ beschrieben. Die Bindungsenergie ist dann:

$$E_a = \frac{(\psi|H|\psi)}{(\psi|\psi)} \tag{68}$$

wobei der Hamiltonoperator H, der das System beschreibt, so gewählt ist, daß sich E_a positiv ergibt. Da ψ nicht bekannt ist, wird es näherungsweise angesetzt: Die Adsorptivbindung möge eine Resonanzbindung zwischen einer ionischen und einer nichtionischen Bindung sein, d.h. ψ soll darzustellen sein durch:

$$\psi = a_i\psi_i + b_n\psi_n \tag{69}$$

wobei ψ_i die Wellenfunktion des Systems im ionischen Bindungszustand sein soll und ψ_n die Wellenfunktion im nichtionischen Bindungszustand. a_i und b_n werden durch die Stationaritätsbedingung

$$\delta E_a = 0 \tag{70}$$

bestimmt. Setzen wir:

$$\begin{aligned} (\psi_i|H|\psi_i) &= E_i & (\psi_i|H|\psi_i) &= 1 \\ (\psi_n|H|\psi_n) &= E_n & (\psi_n|H|\psi_n) &= 1 \\ (\psi_i|H|\psi_n) &= E_{in} & (\psi_i|H|\psi_n) &= 0 \end{aligned} \tag{71}$$

wobei E_i die ionische Bindungsenergie und E_n die nichtionische Bindungsenergie ist. Mit den Abkürzungen nach (71) ergibt sich aus (70):

$$\begin{aligned} a_i^* (E_i - E_a) + b_n^* E_{in} &= 0 \\ a_i^* E_{in}^* + b_n^* (E_n - E_a) &= 0 \end{aligned} \tag{72}$$

Die Methoden von Brodd und Higuchi unterscheiden sich in der Weiterbehandlung dieses Gleichungssystems:

a. Methode von Higuchi: Wird die erste Gleichung von (72) mit a_i und die zweite mit b_n multipliziert und beide subtrahiert, so erhält man:

$$|a_i|^2 (E_i - E_a) - |b_n|^2 (E_n - E_a) = 0 \qquad (73)$$

oder

$$E_a = \frac{1}{|a_i|^2 - |b_i|^2} \left(|a_i|^2 E_i - |b_n|^2 E_n \right) \qquad (74)$$

a_i^2 ist in diesem Modell die relative Ladung q_{At}. Da die Beziehungen

$$|a_i|^2 + |b_i|^2 = 1 \quad , \quad |b_i|^2 = 1 - q_{At} \text{ gelten,}$$

so folgt aus (74):

$$E_a = \frac{1}{2q_{At} - 1} \left(q_{At} E_i - (1 - q_{At}) E_n \right) \qquad (75)$$

Da bei Gültigkeit dieses Modells gelten muß:

$$E_a > E_i \qquad E_a > E_n \qquad (76)$$

kann man aus E_i und E_n Rückschlüsse auf q_{At} ziehen.

aa. $E_i \geq E_n$. In Fig. 18a ist E_a/E_i in Abhängigkeit von q_{At} nach (75) aufgetragen. Aus dieser Fig. sieht man, daß nur für

$$\frac{1}{2} \leq q_{At} \leq 1 \qquad (77)$$

gilt: $E_a \geq E_i$

bb. $E_n \geq E_i$. In Fig.18b ist E_a gegen q_{At} nach (75) aufgetragen. Man sieht, daß nur für

$$0 \leq q_{At} \leq \frac{1}{2} \qquad (78)$$

gilt: $E_a \geq E_n$

Um mit der Higuchimethode E_a zu berechnen, muß E_i, E_n und q_{At} bekannt sein. Neben der Unsicherheit in der Bestimmung von E_i und E_n ist die nur ungenaue Kenntnis von q_{At} sehr schwerwiegend, denn aus (75) und Fig.18 geht hervor, daß E_a sehr empfindlich von q_{At} abhängt.

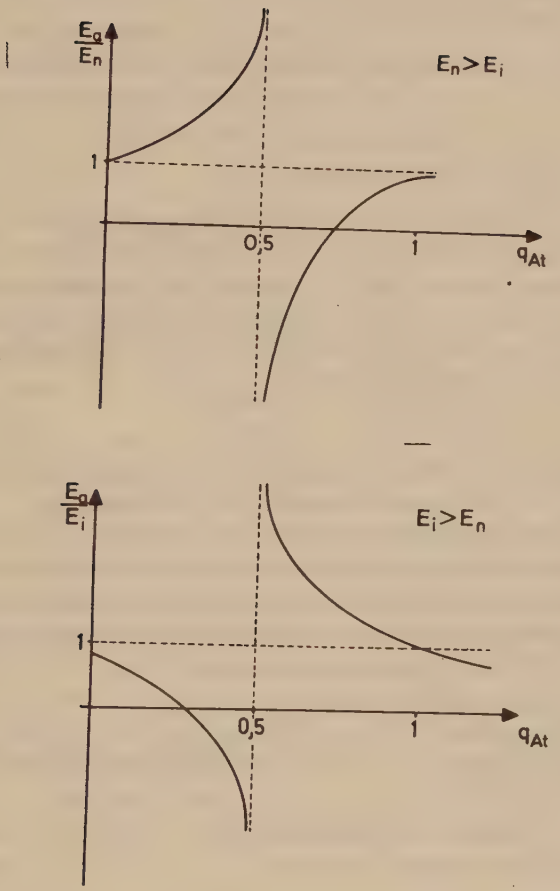


Fig.18 Die Abhängigkeit des Quotienten E_a/E_i bzw. E_a/E_n von der relativen Ladung des Adsorpt q_{At} im Higuchi-Brodd-Modell.

E_n : Adenergie des nichtionischen Bindungszustandes
E_i : Adenergie des ionischen Bindungszustandes

So ist es nicht erstaunlich und sagt wenig über die Qualität des Modells aus,wenn z.B. von Higuchi die Adenergie von Barium auf Wolfram richtig berechnet wird

b) Methode von Brodd. Die Schwierigkeiten der q_{At}-Bestimmung versucht Brodd zu umgehen, indem er das Gleichungssystem (72) anders auswertet: (72) hat nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn gilt:

$$\begin{vmatrix} E_i - E_n & E_{in} \\ E_{in}^{*} & E_n - E_a \end{vmatrix} = 0 \qquad (79)$$

Daraus folgt:

$$E_a = \frac{1}{2}(E_i+E_n) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(E_i-E_n)^2+4E_{in}E_{in}^{*}}$$

wobei das positive Zeichen E_a ergibt. Mit dem negativen Vorzeichen erhält man einen angeregten Zustand an der Oberfläche. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand ist:

$$\Delta E = \sqrt{(E_i-E_n)^2 + 4E_{in}E_{in}^{*}} \qquad (80)$$

Das Problem der Broddschen Methode liegt in der Bestimmung von $E_{in}E_{in}^{*}$. In der Molekülchemie, wo seit Mulliken (MULLIKEN 1952) diese Methode zur Beschreibung der Donor-Akzeptor-Bindungen benutzt wird, hat man ΔE = 1-2 eV gemessen. In dieser Größenordnung liegen auch die Austrittsarbeitsänderungen bei Bedeckung. Daher ist vermutet worden (BRODD 1958), daß die Beziehung

$$\sqrt{E_{in}E_{in}^{*}} = \Delta\varphi_{Extr} \qquad (81)$$

gilt, wobei $\Delta\varphi_{Extr}$ die maximale Austrittsarbeitsänderung bei Bedeckung sein soll.

Wegen der schlechten Bestimmung von E_i und E_n ist die Broddsche Methode kaum anwendbar.

2.2.2.4.3 Verfahren von Levine-Gyftopoulos

Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1962 u. 1964) gehen recht ungewöhnliche Wege, um Aussagen über die Adsorptionsenergie zu gewinnen. Es werden eine Reihe neuer Formeln eingeführt, die weder theoretisch noch empirisch begründbar sind.

Levine und Gyftopoulos unterscheiden zwischen ionischem und nichtionischem Anteil der Bindung. Die gesamte Bindungsenergie E_a wird additiv zusammengesetzt:

$$E_a = E_i + E_n, \quad \begin{matrix} E_i: \text{ ionischer Anteil} \\ E_n: \text{ nichtionischer Anteil} \end{matrix} \qquad (82)$$

Der ionische Teil E_i wird mit Hilfe der relativen Ladung q_{At} berechnet. Die relative Ladung q_{At} erhalten Levine und Gyftopoulos nach Gl.(32):

$$q_{At} = 0{,}42 \, \frac{\varphi_{As}/eV - \varphi_{Av}/eV}{r_{kovAs}/\text{Å} + r_{kovAv}/\text{Å}} \qquad (32)$$

Der ionische Bindungsanteil E_i wird dann durch die Gl.

$$E_i = q_{At}\varphi_{As} + \frac{q_{At}^2 e^2}{4\pi\varepsilon_o(r_{kovAs} + r_{kovAv})} - q_{At}^2 I_{Av} \qquad (83)$$

berechnet. Die Größe I_{Av} ist die Ionisierungsenergie des Adsorptiv (siehe Fig.10). In dieser Form gilt Gl.(83) nur für Adsorpte mit positivem Oberflächendipolmoment. Der Faktor q_{At}^2 vor der Ionisierungsenergie wird damit begründet, daß die wesentliche Ursache der Ionisierungsenergie die Coulombwechselwirkung ist. Mit demselben Recht könnte man natürlich auch q_{At}^2 als Faktor von φ_{As} setzen. Die Nachrechnung zeigt, daß die letzten beiden Summanden von (83) klein gegen den ersten sind. Statt (83) kann man also

$$E_i = q_{At}\,\varphi_{As} \qquad (84)$$

schreiben.

Der nichtionische Anteil wird nach folgender Formel berechnet:

$$E_n = b\,\sqrt{E_{SAv} \cdot E_{SAs}} \quad \text{mit } b = P \cdot S \qquad (85)$$

Der Faktor $b = P \cdot S$ ist vom Adsorptiv abhängig. Die Größe P berücksichtigt, daß die Zahl der Valenzelektronen sich wegen

der Ladung des Adsorpt bei der Adsorption ändert. (Die Valenzelektronen erzeugen die nichtionische Bindung). Sei v die Anzahl der Valenzelektronen, die bei einer rein nichtionischen Bindung die Bindung erzeugen, so wird P nach Levine-Gyftopoulos (LEVINE 1964) nach der Gleichung:

$$P = (1 - \frac{q_{At}^2}{v^2})^{1/2} \qquad (86)$$

bestimmt. Dieser Ausdruck ist allein durch sein Grenzwertverhalten zu begründen: Für $q_{At} \to 0$ strebt P gegen 1 und für $q_{At} \to v$ gegen 0. In Tab.9 sind von uns nach (82) die relativen Ladungen q_{At} berechnet worden und daraus mit folgenden v-Werten die P-Faktoren: Für die Alkalien ist v = 1, für die Erdalkalien: v = 2 und für die übrigen Elemente: $v \geq 1$. Man sieht, daß P immer etwa 1 ist.

Der Faktor S soll die Bindungsstärke der die Bindung erzeugenden Valenzzustände berücksichtigen (PAULING). S wird nach folgender Formel berechnet:

$$S = \frac{\sqrt{4S_{As}^2 \cdot S_{Av}^2}}{(S_{As}^2 + S_{Av}^2)^2} = \frac{2}{\frac{S_{As}}{S_{Av}} + \frac{S_{Av}}{S_{As}}} \qquad (87)$$

wobei S_{As} und S_{Av} die Bindungsstärken des Adsorbens und des Adsorptiv sein sollen. Formel (87) ist nur durch ihr Grenzverhalten zu begründen.

Die Bindungsstärken S_{Av} bzw. S_{As} werden nach gleichen Methoden bestimmt:

a. Alkalien (Cs,Rb,K,Na,Li)*

Die Alkalien haben im gasförmigen Zustand ein s-Elektron als Valenzelektron. Nach Pauling ist für s-Elektronen die Bindungsstärke 1. Da die Metalle der Alkalien im Leitungsband s-Elektronen besitzen, wird auch für den metallischen Hybridzustand die Bindungsstärke 1 gesetzt. Zur Bestimmung von S_{As} bzw. S_{Av} wird das arithmetische Mittel aus beiden Bindungsstärken gebildet:

$$\text{Alkalien: } S_{Av} = S_{As} = 1$$

---

* Die in Klammern angegebenen Elemente sind auch von Levine-Gyftopoulos angegeben.

Tab.9 Berechnung der Adenergien nach der Levine-Gyftopoulos-Methode (Spalte 7). Zum Vergleich sind die gemessenen mittleren Adenergien E_a in Spalte 8 angegeben.

Erklärungen: E_{SAv} Sublimationsenergie des Adsorptiv hat T=0K (NESMEYANOV)
φ_{Av} Austrittsarbeit des Adsorptiv (aus Anhang A3 in (MOESTA) und (Hdb.Chem.Phys.)
r_{kovAv} kovalenter Radius des Adsorptiv (PAULING) (Fig.11)
q_{At} relative Ladung des Adsorpt
b berechnet nach Gl.(85)

1	2	3	4	5	6	7	8
Av	E_{SAv} kcal/mol	φ_{Av} eV	r_{kovAv} Å	q_{At}	b	E_{atheor} kcal/mol	E_a kcal/mol
Li	38	2,4	1,225	0,35	0,63	92	70 bis 9
Na	26	2,3	1,572	0,32	0,64	79	60 ± 3
K	22	2,2	2,025	0,32	0,64	75	60 ± 5
Rb	20	2,1	2,16	0,29	0,64	71	55 ± 5
Cs	19	1,8	2,35	0,31	0,64	72	65 ± 4
Be	77	3,9	0,889	0,12	0,78	110	88 ± 5
Mg	35	3,6	1,364	0,14	0,78	81	65 ± 2
Ca	42	2,7	1,736	0,25	0,77	96	89 ± 2
Sr	39	2,7	1,914	0,24	0,77	93	90 ± 7
Ba	42	2,5	1,981	0,25	0,77	96	86 ± 10
In	57	3,8	1,421	0,11	0,88	105	74 ± 5
Ti	113	4,0	1,324	0,08	1,00	159	117 ± 5
Cr	93	4,6	1,186	-0,02	1,00	138	110 ± 2
Fe	96	4,3	1,170	0,03	1,00	143	112 ± 2
Ni	81	4,5	1,154	0	1,00	115	97 ± 2
Th	112	3,3	1,652	0,31	1,00	182	177 bis 2(
W	202	4,5	1,304	0	1	202	190 ± 10

b. 4-wertige Elemente (C,Si,Ge). Im Grundzustand im gasförmigen Agregatzustand besitzen diese Atome 2 ungepaarte p-Elektronen in der äussersten Schale. Ihre Bindungsstärke ist $\sqrt{3}$ (PAULING). In festen Körpern tritt z.B. C als sp^3-Hybrid auf (z.B. Diamant. Die Bindungsstärke eines sp^3-Hybrids ist $\sqrt{2}$. Für S_{Av} und S_{As} wird das arithmetische Mittel gewählt, es ergibt sich:

$$C,Si,Ge: \quad S_{Av} = S_{As} = 1,87$$

c. Erdalkalien (Ba,Sr,Ca,Mg,Be). Um für diese 2-wertigen Elemente die Bindungsstärken zu berechnen, wird linear zwischen den Bindungsstärken der einwertigen Alkalien und der vierwertigen Elemente extrapoliert:

$$\text{Erdalkalien:} \quad S_{Av} = S_{As} = 1,29$$

d. Dreiwertige Elemente (Tl,In,Ga,Al,B). Für diese Elemente wird wie bei c. extrapoliert:

$$Tl,In,Ga,Al,B: \quad S_{Av} = S_{As} = 1,58$$

e. Die Übergangselemente Ti,V,Mn,Fe,Co,Ni,Zr,Pd,Hf,Ta,W,Re, Os,Ir besitzen nur ungepaarte d-Elektronen im atomaren Grundzustand. Für d-Elektronen ist die Bindungsstärke $\sqrt{5}$ (PAULING). Im gebundenen Zustand treten diese Elemente als spd-Hybride auf, deren Bindungsstärke maximal $\sqrt{3}$ ist. Das arithmetische Mittel zwischen beiden Bindungsstärken ist:

$$S_{As} = S_{Av} = 2,62$$

f. Die Übergangselemente Cr,Mo,Tc,Ru,Pt,Rh enthalten ungepaarte s- und d-Elektronen. Für die Bindungsstärke des atomaren Grundzustandes wird deswegen gesetzt:

$$S_{at.Grundzust.} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{5} + 1\right)$$

(Die Bindungsstärke eines s-Elektrons ist 1 und die Bindungsstärke eines d-Elektrons $\sqrt{5}$). Im festen Zustand treten diese Elemente in spd-Hybridzuständen auf, deren Bindungsstärke maximal $\sqrt{3}$ ist. Als S_{Av} bzw. S_{As} ist auch hier das arithmetische Mittel aus beiden Bindungsstärken gebildet:

$$S_{Av} = S_{As} = 2,31$$

g. Thorium. Da Thorium chemisch dem Hafnium ähnlich ist, wird gesetzt:

$$Th: \quad S_{Av} = S_{As} = 2,62$$

Mit der angegebenen Levine-Gyftopoulos-Methode sind für die in Tab.9 eingetragenen Elemente die Adenergien E_{atheor} errechnet worden. Die errechneten Energien liegen zwar in der richtigen Größenordnung, sind aber z.B. für die Elemente In,Be,Ni,Cr,Fe und Ti größer als die aus den Messungen gemittelten Werte E_a. Besonders auffällig ist der Unterschied zwischen Theorie und Experiment beim In. Da nach der Levine-Gyftopoulos-Methode die nichtionischen Bindungsenergien E_n den Hauptanteil zur Bindungsenergie liefern, liegt die Ursache der schlechten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in der falschen Berechnung der Faktoren b = SP, worauf schon in 2.2.2.2 hingewiesen wurde.

Die errechneten Adenergien der Alkalien und Erdalkalien scheinen allgemein zu groß zu sein. Dies hat (MOESTA) zu einer Korrektur der Levine-Gyftopoulos-Theorie veranlaßt. Er hat zur Berechnung der relativen Ladung q_{At} anstatt Formel (82) die Hannay-Smith-Formel (29) benutzt. In Tab. 10 sind die nach der so modifizierten Levine-Gyftopoulos-Methode errechneten q_{At}-Werte und Adenergien eingetragen. Die allgemeine Übereinstimmung der Moesta-Werte mit dem Experiment ist nicht besser.

2.3 Der präexponentielle Faktor

Die in Tab.3 von uns angegebenen reziproken präexponentiellen Faktoren

$$1/k_o = \tau_o$$

zeigen, daß die aus der Frenkel-Theorie (FRENKEL 1924) folgende Vermutung, daß

$$k_o \approx 10^{13}\ s^{-1}$$

sein sollte, nicht bestätigt wird. Die k_o-Werte variieren über mehrere Zehnerpotenzen. Diese Tatsache zeigt deutlich, daß der präexponentielle Faktor nicht als Schwingungsfrequenz senkrecht zur Oberfläche zu deuten ist. Diese Frequenz ν_o ist an der Oberfläche, wie durch die Infrarotspektrosko-

Tab.10 Berechnung der Adenergien nach der von MOESTA modifizierten Levine-Gyftopoulos-Methode (Spalte 6). Zum Vergleich sind die gemessenen Adenergien E_a in Spalte 7 angegeben.
Erklärungen:

E_{SAv} Sublimationsenergie bei T=0K (NESMEYANOV)
χ^P_{Av} Paulingsche Elektronegativität (PAULING)(Fig.8)
q_{At} relative Ladung des Adsorpt.
b berechnet nach Gl. (85)

1	2	3	4	5	6	7
Av	E_{SAv} kcal/mol	χ^P_{Av} eV	q_{At}	b	E_{atheor} kcal/mol	E_a kcal/mol
Li	38	1,0	0,13	0,66	71	70 bis 95
Na	26	0,9	0,15	0,66	64	60 ± 3
K	22	0,8	0,17	0,66	72	60 ± 5
Rb	20	0,8	0,17	0,66	60	55 ± 5
Cs	19	0,7	0,20	0,66	62	65 ± 4
Be	77	1,5	0,03	0,79	101	88 ± 5
Mg	35	1,2	0,09	0,79	75	65 ± 2
Ca	42	1,0	0,13	0,78	85	89 ± 2
Sr	39	1,0	0,13	0,78	82	90 ± 7
Ba	42	0,9	0,15	0,78	88	86 ± 10
In	57	1,7	0	0,89	95	74 ± 5
Ti	113	1,5	0,03	1,00	154	117 ± 5
Cr	93	1,6	0,02	1,00	138	110 ± 2
Fe	96	1,8	0,02	1,00	141	112 ± 2
Ni	81	1,9	0,03	1,00	118	97 ± 2
Th	112	1,3	0,05	1,00	155	177 bis 204
W	202	1,7	0	1,00	202	190 ± 10

pie nachgewiesen (LITTLE) wurde, etwa

$$\nu_o = 10^{13}\ s^{-1}.$$

In Fig.19 sind die gemessenen reziproken präexponentiellen Faktoren τ_{oi} in Abhängigkeit von den zugehörigen Adsorptionsenergien E_{amess} eingetragen. Bis auf den Wert von Hg zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen r_o und E_{amess}, der durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\lg\frac{\tau}{s} = 2{,}16\,\frac{E_a}{eV} - 5{,}6$$

bzw.
$$\lg\frac{k_o}{s^{-1}} = 2{,}16\,\frac{E_a}{eV} + 5{,}6 \qquad (89)$$

Der präexponentiellen Faktor k_o und $e^{-E_a/kT}$ ändern sich also gegensinnig. Man nennt diesen Effekt "Kompensationseffekt". Er wird bei der Heterogenen Katalyse häufig beobachtet (CREMER 1955) (THOMAS).

Auch bei der Adsorption ist er schon früher beobachtet worden. Er ist z.B. bei Desorption von fremdbedeckten Oberflächen [In auf W,O_2-Bedeckung:(WASSMUTH 1969), K^+-Des. von W,O_2-Bedeckung: (SCHÜRLE 1969), K^+,Rb^+,Cs^+-Des., Fremdbedeckung (O_2,N_2): (TRISCHKA 1963)] und bei Desorption von eigenbedeckten Oberflächen (siehe Tab.11) gefunden worden. Von Trischka ist für die K^+,Rb^+,Cs^+-Desorption der gemeinsame Zusammenhang

$$\lg\frac{\tau_o}{s} = 4{,}2\,\frac{E_a^+}{eV} - 3{,}8$$

festgestellt, wobei E_a^+ die Desorptionsenergie der Ionen ist. Bei Felddesorption (BRANDON 1966) und Diffusion (GOMER 1957) auf Oberflächen ist der Kompensationseffekt ebenfalls bekannt. Der von uns gefundene Zusammenhang zwischen k_o und E_a war bisher noch nicht bekannt.

Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen $\log k_{o/s^{-1}}$ und E_{amess} kann man für die Desorptionswahrscheinlichkeit

$$P^o = \frac{1}{\tau_o}\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

schreiben:

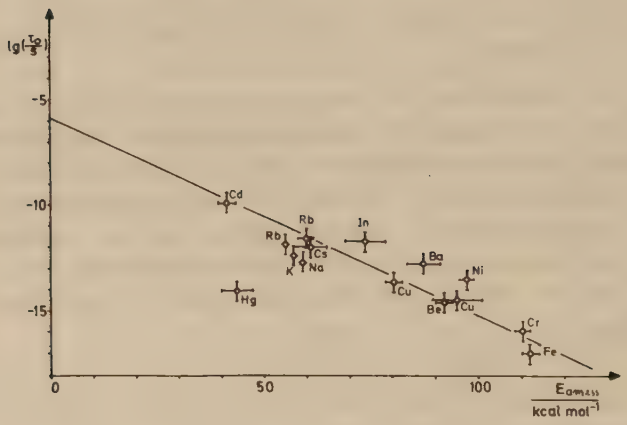


Fig.19 Die gemessenen reziproken präexponentiellen Faktoren τ_o, aufgetragen gegen die zusammen mit τ_o gemessene Aktivierungsenergie E_{amess}. (Tab.3) Als Meßfehler von τ_o ist

$$\lg\left(\frac{\tau_o}{s}\right) = \pm 0{,}5$$

gewählt worden.

$$P^o = \frac{1}{\tau_{oi}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_i} - \frac{E_a}{kT}\right)$$

T_i wird die "isokinetische Temperatur" genannt, weil sich bei ihr P^o in Abhängigkeit von E_a nicht ändert. τ_{oi} nennen wir entsprechend die "isokinetische Lebensdauer". Es ist allgemein üblich, Kompensationseffekte, bei denen sich der Logarithmus des Vorfaktors in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie linear ändert, durch Angabe von T_i und τ_{oi} zu beschreiben (linearer logarithmischer Kompensationseffekt). Bei der in Fig.19 eingezeichneten Geraden ist:

$$T_i = 2400\ K \qquad \tau_{oi} = 10^{-5,9}s$$

Um die Größenordnung dieser Werte abschätzen zu können, sind in Tab.11 die T_i und τ_{oi} eingetragen, die bei der Desorption von eigenbedeckten Oberflächen auftreten. Diese Werte wurden bis auf die Angaben von (WASSMUTH 1969) von uns aus den ausgeglichenen Meßkurven bestimmt.

Die physikalische Deutung des Kompensationseffektes ist noch nicht eindeutig geglückt. Es fehlen auch noch systematische Messungen und empirische Beziehungen, die dann zu deuten wären. Von uns ist z.B. festgestellt worden, daß zwischen T_i und τ_{oi} bei Desorption von eigenbedeckten Oberflächen (Tab.11) eine Korrelation besteht, die annähernd durch die Gleichung

$$\frac{T_i}{K} \approx 400 \frac{E_{amess}}{eV}$$

beschrieben werden kann.

Wir geben im folgenden zwei Deutungsansätze für den von uns gefundenen Kompensationseffekt.

a. Man kann mit der Frenkelgleichung

$$f^{\#} = \nu_o \cdot \frac{f^{\#}}{f^{\#}_{ads}} \; e^{-E_a/RT} \qquad \nu_o \approx 10^{13}s^{-1}$$

eine Deutung versuchen. $f^{\#}$ ist die Einteilchenzustandssumme des aktivierten Zustandes für die Desorption und $f^{\#}_{ads}$ die Einteilchenzustandssumme des adsorbierten Zustandes. Das Zeichen # soll bei beiden Zustandssummen andeuten, daß der

Tab.11 Der lineare logarithmische Kompensationseffekt bei der Desorption von eigenbedeckten W-Oberflächen. Der Gültigkeitsbereich des linearen logarithmischen Kompensationseffektes ist angegeben. E_{amess}: gemessene Adenergie bei reiner Oberfläche. T_i: isokinetische Temperatur, τ_{oi}: isokinetische Lebensdauer. θ: Bedeckungsgrad, auf eine Monoschicht bezogen.

1	2	3	4	5	6
Av	E_{amess} / kcal/mol-1	τ_{oi} / s	T_i / K	Gültigkeitsbereich	Literatur
Hg	44	10^{-2}	650	$0,2 < \theta < 0,5$	Swanson 1967
K	61	10^{-3}	1050	$0,3 < \theta < 0,7$	Schmidt 1965
Ba	87	10^{-1} bis $10^{-3,5}$	1600 bis 2400		Utsugi 1962
Sr	97	$10^{-1,5}$	1600	$0 < \theta < 1$	Madey 1965
O	140	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3100 bis 3200	$0 < \theta < 1$	Waßmuth 1969

Freiheitsgrad entlang dem Reaktionsweg weggelassen ist. Der Faktor $f^{\neq}/f^{\neq}_{ads}$ kann die Größe 10^3 bis 10^4 annehmen, wenn der aktivierte Zustand beweglicher als der adsorbierte Zustand ist (HAYWARD). Die kleinen präexponentiellen Faktoren z.B. von In und Cd müßte man dadurch erklären, daß der aktivierte Zustand weniger mobil ist als der adsorbierte Zustand- eine Annahme, die wenig plausibel erscheint.

b. Da die von SHELTON 1966 gemessenen Adenergien von Fe, Cr,Be,Ni wegen schlechter Druckverhältnisse eventuell bei Sauerstoffbedeckung durchgeführt wurden, könnten die gerade bei diesen Elementen auftretenden extremen τ_o Werte auf die O_2-Bedeckung zurückgeführt werden. Da aber die τ_o Werte verschieden sind und mit In und Cd, bei denen bei reiner Oberfläche gemessen wurde, auf einer Geraden liegen, so scheint die O_2-Bedeckung für eine Erklärung des Kompensationseffektes nicht auszureichen.

3 Quantentheoretische Verfahren

3.1 Grimley-Koutecky-Verfahren

Wenn man bedenkt, wie schwer es ist, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ richtig die Molekülbindung zu beschreiben, dann ist es nicht erstaunlich, daß erst wenig Verfahren entwickelt worden sind, die Chemisorption auf Oberflächen zu berechnen.

Es gibt heute unseres Wissens 2 Verfahren: das Ein-elektronen-Modell von GRIMLEY und KOUTECKY und die Methode von TOYA. Beide Verfahren behandeln wir in diesem und dem nächsten Abschnitt. Dem Grimley-Koutecky-Verfahren (GRIMLEY 1960) (KOUTECKY 1965) liegt eine Einelektronennäherung zugrunde. Im einfachsten Fall eines einwertigen Metalls+Adsorptiv besteht das Metall+Adsorptiv aus M Teilchen, wobei jedes Teilchen ein Valenzelektron besitzt. In einem solchen Problem setzt man beim Grimley-Koutecky-Verfahren an:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_m^M \varphi(\vec{r},m)\, c_i(m) \qquad (91)$$

wobei $\varphi(\vec{r},m)$ die Atomfunktion um das m-te Teilchen ist. Die Einteilchenfunktionen ψ_i werden durch Lösung der Eigenwertgleichung:

$$H\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad (92)$$

bestimmt. Bei der Temperatur T=o sind die M/2 tiefsten so errechneten Energieniveaus mit je 2 Elektronen entsprechend dem Pauliprinzip besetzt. H soll ein effektiver Einelektronenhamiltonoperator sein, der die Bewegung der Elektronen im System Metall+Adsorptiv beschreibt.
(91) und (92) ergeben das Gleichungssystem:

$$(\varepsilon_i - H(m,m))\, c_i(m) = \sum_n^M H(m,n)\, c_i(n) \qquad (93)$$

wobei die Überlappintegrale:

$$\int \varphi^*(\vec{r},m)\, \varphi(\vec{r},m)\, d\tau = 0 \quad , \quad m \neq n$$

vernachlässigt worden sind (Hückelnäherung) und gesetzt worden ist:

$$H(m,n) = \int \varphi^*(\vec{r},m)\, H\, \varphi(\vec{r},n)\, d\tau \qquad (94)$$

Das Gleichungssystem (93) ist linear und hat höchstens M-Eigenwerte ε_i und zugehörige nichttriviale Lösungen Gl.(93) ist immer noch schwierig zu lösen; es wird deswegen weiter vereinfacht. Die gewöhnlich verwendeten Näherungen sind die "Nächste Nachbar Näherung (TBA-Tight-Binding-Approximation) und die "Übernächste Nachbar Näherung" (NNN: Next-Nearest-Neighbour-Approximation).

In den TBA-Verfahren werden alle H(m,n) vernachlässig, bei denen das m-te und das n-te Atom nicht benachbart sind. In der NNN-Näherung dagegen vernachlässigt man jene H(m,n), bei denen das m-te und das n-te Atom weder Nachbarn noch übernächste Nachbarn sind.

Mit diesen Näherungen ergeben sich aus den Gleichungen (93) einfache Differenzengleichungen, deren Lösungen angebbar sind. Man erhält im allgemeinen $c_i(m)$-Werte, die entweder nichtlokalisierte Einteilchenzustände oder an der Oberfläche lokalisierte Einteilchenzustände beschreiben.
Bei den lokalisierten Oberflächenlösungen verhält sich $c_i(m)$ in folgender Weise:

$$c_i(m) \rightarrow 0 \quad \text{mit: m weg von der Oberfläche}$$

Die nicht lokalisierten Zustände entsprechen den freien Elektronen im Metall. Ihre Energieniveaus bilden ein Energieband, welches durch verbotene Zonen begrenzt ist. Wie im einzelnen die Zustände verteilt sind und ob überhaupt lokalisierte Zustände vorhanden sind, das hängt von der Größe der H(m,n) ab.

GRIMLEY und KOUTECKY haben mit diesem Modell in den zitierten Arbeiten die Existenz von ionischen, metallischen und kovalenten Bindungstypen nachgewiesen.

Die Adsorptionsenergie E_a ergibt sich zu

$$E_a = E(\text{Metall}) + E(\text{Av}) - E(\text{Metall} + \text{At})$$

wobei E(Metall) + E(Av) die Gesamtenergie des Metalls und des Adsorptivs sein soll, wenn dieses unendlich weit vom Metall entfernt ist. E(Metall + At) ist die Energie des Systems, wenn das Adsorptiv an der Oberfläche adsorbiert ist. Die Energien des Metalls bzw. des Systems Metall + Adsorpt sind im Prinzip

durch Summen der Art:

$$E = \sum \varepsilon_i \qquad (95)$$

zu errechnen,wenn man in Hartreenäherung rechnen würde. Selbst in dieser Näherung sind solche Abschätzungen von zweifelhaftem Wert,weil die H(m,n) schwer abschätzbar sind.

Ein Versuch mit Hilfe von Gl. (95) Adenergien zu berechnen, ist uns deswegen auch nicht bekannt. Es ist allerdings gelungen (BALDOCK 1953) , die Oberflächenspannung der Alkalien nach dieser Methode abzuschätzen.

3.2 Verfahren von TOYA

Das Verfahren von TOYA (TOYA 1958) verwendet zwar weniger Sorgfalt auf die Wahl der Eigenfunktionen, vermag dadurch jedoch Austausch- und Coulombwechselwirkung zu berücksichtigen. Die Rechnungen von TOYA sind für atomare Adsorption von Wasserstoff auf einwertigen Metallen durchgeführt. Die Bindung des Wasserstoffs an ein Metall wird als eine Resonanzbindung zwischen folgenden Grenzzuständen verstanden:

a.) Atomarer Grenzzustand. In ihm sollen der 1s-Zustand des Wasserstoffatoms und sämtliche Niveaus des Metalls bis zur Fermigrenze besetzt sein. Die Eigenfunktion dieses Grenzzustandes Φ_{At} wird angesetzt als antisymmetrisiertes Produkt aus der 1s-Funktion des H-Atoms und den Ebenen-Wellen-Funktionen des Metalls. Die Wechselwirkungsenergie

$$E_{At} = \langle \Phi_{At} \mathcal{H} \Phi_{At} \rangle \qquad (96)$$

ist von POLLARD (POLLARD 1941) berechnet worden und von TOYA korrigiert (TOYA 1958). Es ergibt sich die in Fig.20 mit "E_{At}" bezeichnete E(d)-Kurve. $E_{At}(d)$ ist für den Abstand $d = \infty$ auf 0 normiert worden und ist positiv, wenn die Wechselwirkung abstoßend ist.

b.) Negativ geladene Grenzzustände. Bei ihnen sollen die beiden 1s-Niveaus im Wasserstoffatom besetzt sein, dafür aber der i-te Zustand unterhalb der Fermigrenze im Metall halb besetzt. Die antisymmetrisierten Eigenfunktionen, die aus den Metallwellenfunktionen und zwei 1s-Funktionen zusammengesetzt sind, nennen wir Φ_{ni}.
Die Wechselwirkungsenergie

$$E_{ni} = \langle \Phi_{ni} \mathcal{H} \Phi_{ni} \rangle \qquad (97)$$

wird angesetzt zu:

$$E_{ni} = \varphi(i) - A - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 d} + 2E_{At} \qquad (98)$$

$\varphi(i)$ ist die Arbeit, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Zustand i im Metall in das Vakuum zu bringen. A ist die Elektronenaffinität des Wasserstoff

$$A = 0{,}8 \text{ eV} .$$ (MOISEWITSCH 1965)

Von TOYA ist A = 0 gesetzt worden. Auch in dieser Formel taucht das von POLLARD berechnete Glied $E_{At}(d)$ auf - mit einem Faktor 2 versehen, weil das negative H-Atom 2 Elektronen besitzt, das neutrale H-Atom dagegen nur eins. Das 3. Glied in (98) stellt die Bildkraftwechselwirkung dar.

c.) Positiv ionischer Grenzzustand. Diese Zustände zeichnen sich dadurch aus, daß ein Niveau α oberhalb der Fermigrenze im Metall besetzt ist. Jeder einzelne positiv-ionische Grenzzustand, in dem ein Zustand α besetzt ist, wird von TOYA als Resonanzzustand aus verschiedenen weiteren Grenzzuständen aufgefaßt:

aa) Rein ionischer Grenzzustand. In ihm sind alle Niveaus des Metalls bis zur Fermigrenze und der Einteilchenzustand α oberhalb der Fermigrenze besetzt. Das Wasserstoffatom ist dagegen positiv geladen. Die Eigenfunktion $\tilde{\Phi}_{p\alpha}$ dieses Grenzzustandes besteht aus dem antisymmetrisierten Produkt aus den ebenen-Wellenfunktionen des Metalls.
Die Wechselwirkungsenergie

$$\tilde{E}_{p\alpha} = \langle \tilde{\Phi}_{p\alpha} \mathcal{H} \tilde{\Phi}_{p\alpha} \rangle \qquad (99)$$

wird durch folgende Formel berechnet:

$$\tilde{E}_{p\alpha} = I - \varphi(\alpha) - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 d} \tag{100}$$

wobei I die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms ist und $\varphi(\alpha)$ jene Energie, die notwendig ist, ein Elektron aus dem Niveau α im Metall ins Vakuum zu bringen.

bb) Atomar ionischer Grenzzustand. In diesem sind alle Niveaus im Metall bis zur Fermigrenze bis auf das i-te Niveau voll besetzt. Oberhalb der Fermigrenze ist das Niveau α besetzt. Das Wasserstoffatom ist neutral. Die antisymmetrisierte Eigenfunktion nennen wir $\Phi_{\alpha i}$. Die Wechselwirkungsenergie

$$E_{\alpha i} = \langle \Phi_{\alpha i} \mathcal{H} \Phi_{\alpha i} \rangle \tag{101}$$

wird angesetzt:

$$E_{\alpha i} = \varphi(i) - \varphi(\alpha) + E_{At}(d) \tag{102}$$

Der positiv ionische Grenzzustand wird als Linearkombination dieser Grenzzustände verstanden:

$$\Phi_{p\alpha} = a^{\alpha} \tilde{\Phi}_{p\alpha} + \sum_i b^{\alpha i} \Phi_{\alpha i} \tag{103}$$

Die a^{α} und $b^{\alpha i}$ werden mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens bestimmt. Die mit diesem $\Phi_{p\alpha}$ errechnete Wechselwirkungsenergie

$$E_{p\alpha} = \langle \Phi_{p\alpha} \mathcal{H} \Phi_{p\alpha} \rangle \tag{104}$$

ist in Fig.20 für $\varphi(\alpha)$ = 4,5 eV eingetragen.

Der Zustand des Systems Metall-Adsorpt, wobei sich das Adsorpt im Abstand d von der Metalloberfläche befindet, wird beschrieben als Resonanz zwischen den 3 angegebenen Grenzzuständen a) bis c). Die Eigenfunktion Φ des Systems ist:

$$\Phi = a_{At} \tilde{\Phi}_{At} + \sum q_{p\alpha} \Phi_{p\alpha} + \sum_i a_{\alpha i} \Phi_{\alpha i} \tag{105}$$

Die Koeffizienten werden mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens berechnet. Die errechnete Bindungsenergie für ein Metall mit einer Elektronendichte $\varrho_0 = 0{,}087$ Å^{-3} und einer Elektronenaustrittsarbeit φ = 4,5 eV ist E_a = 5 eV (etwa Ag, Au).
Die Wechselwirkungsenergie $E_{Ges}(d)$, aus deren Minimum E_a abgelesen wurde, ist in Fig. 20 eingezeichnet. Die experimentellen Werte für die Chemisorptionsenergie von H liegen in der errechneten Größenordnung.

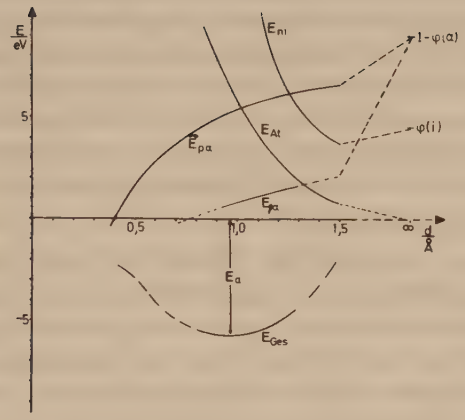


Fig.20 Die Wechselwirkungsenergien der verschiedenen Grenzzustände, die nach (TOYA 1958) zur Bindung des H-Atoms an der Oberfläche beitragen, in Abhängigkeit vom Abstand d von der Oberfläche.
Wenn das H-Atom sich im Abstand $d = \infty$ befindet, ist die Wechselwirkungsenergie auf den Wert $E_{\infty} = 0$ normiert.

E_{At} : Wechselwirkungsenergie eines H-Atoms mit dem Metall (POLLARD 1941)

E_{ni} : Wechselwirkungsenergie eines einfach negativ geladenen H-Ions mit der Oberfläche, wobei das zusätzliche Elektron beim Wasserstoff aus dem i-ten Niveau unterhalb der Fermikante entnommen ist. Gl.(98)

$\tilde{E}_{p\alpha}$: Wechselwirkungsenergie eines einfach positiv geladenen H-Ions mit dem Metall, wobei das abgegebene Elektron in den α-ten Zustand oberhalb der Fermikante gebracht worden ist. Gl.(100)

$E_{p\alpha}$: Die Wechselwirkungsenergie eines einfach positiv geladenen H-Ions mit dem Metall, wobei im Unterschied zu E_p die Resonanz mit Zuständen berücksichtigt worden ist, in denen sich ein Elektron aus einem Metallniveau unterhalb der Fermikante beim H-Ion befinden und dieses neutralisieren kann.

E_{Ges} : Gesamte Wechselwirkungsenergie des H-Adsorpt mit dem Metall.

$\varphi(i)$, $\varphi(\alpha)$: Arbeit, die aufzuwenden ist, um ein Elektron aus dem i-ten bzw. α-ten Niveau zu entfernen. In der Fig.: $\varphi(i) = \varphi(\alpha) = 4{,}5$ eV. I: Ionisierungsenergie des Adsorptiv. I(H) = 13,56 eV

Das Toya-Modell berücksichtigt durch die Einführung der Bildkraft die Korrelation der Elektronen untereinander. Sie drückt sich jedoch in den Elektroneneigenfunktionen nicht aus (Produktansatz). In einer späteren Arbeit von TOYA (TOYA 1961) werden die Rechnungen mit ähnlichen Modellannahmen noch einmal wiederholt. Allerdings wird die Bildkraft völlig vernachlässigt. Auch in diesen Rechnungen ergeben sich Adenergien, die mit experimentellen Werten vergleichbar sind.

Das Toya-Modell zeigt deutlich den grundsätzlichen Unterschied zwischen der Oberflächenbindung und der chemischen Bindung: In der Chemie vermag man die chemische Bindung meist durch wenige Grenzvalenzzustände zu beschreiben. Bei der Bindung an der Oberfläche ist die Chemisorption offensichtlich als Resonanz zwischen vielen Grenzzuständen verstehbar.

3.3 Statistische Modellannäherung

3.3.1 Vorbemerkungen

Im Gegensatz zu den beiden in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verfahren, in denen quantentheoretische Gleichungen zugrunde gelegt wurden, soll in diesem Abschnitt 3.3 eine statistische Modellannäherung beschrieben werden. Diese Annäherung ist von uns entwickelt worden und stützt sich - wie schon in der Einleitung erwähnt - auf die Arbeiten von GOMBÁS und seine Gedanken zur chemischen Bindung (GOMBÁS 1958).

In den nächsten Abschnitten geben wir eine Beschreibung des Modells und berechnen mit Atomen mit exponentieller Elektronenverteilung die Adenergie E_a, die Vibrationsfrequenz ν_o senkrecht zur Oberfläche und den Gleichgewichtsabstand d_o. Atome mit exponentieller Elektronenverteilung gibt es natürlich in Wirklichkeit nicht, aber es gelingt uns mit Hilfe dieser mathematisch einfach zu behandelnden Atome die Adsorption an der Oberfläche zu diskutieren.

Ein statistisches Modell erscheint zunächst grundsätzlich schlechter als jedes quantentheoretische, da aus der Physik der chemischen Bindung bekannt ist, daß einzelne Elektronen für die Bindung eine ausgezeichnete Rolle spielen (die Valenzelektronen); in den Formeln der statistischen Modelle werden jedoch die Elektronen pauschal durch die Gesamtelektronendichte (Teilchenzahl/ Volumen) beschrieben.
Wenn wir trotzdem mit einer statistischen Modellannäherung rechnen, so hat das folgende Gründe:

a) Quantentheoretische Methoden sind im Prinzip zwar besser als statistische, die Rechnungen erweisen sich jedoch als so schwierig, daß man ohne zusätzliche Näherungen nicht auskommt, die den ursprünglichen "guten Ansatz" verwässern.
b) Von GOMBÁS (GOMBÁS 1958) (GOMBÁS 1958/59) ist gezeigt worden, daß sich auch die chemische Bindung in einer statistischen Annäherung verstehen läßt.

3.3.2 Die Elektronendichten

Um mit statistischen Methoden Adenergien zu berechnen, müßte man eine Differentialgleichung (z.B. im einfachsten Fall die Thomas-Fermi-Gleichung) bzw. das entsprechende Variationsproblem lösen.

Würde man dem statistischen Modell die Thomas-Fermi-Gleichung zugrunde legen, so wäre das Problem eventuell noch mit einfachen mathematischen Mitteln lösbar. Da das einfache Thomas-Fermi-Modell zur Beschreibung der chemischen Bindung jedoch nicht genügt (SHELDON 1955), so verzichten wir darauf, das Variationsproblem bzw. die Differentialgleichung auch nur näherungsweise zu lösen, sondern überlagern bei jedem Abstand d von der Metalloberfläche die vom Adsorptiv nicht gestörte Metallelektronendichte ϱ_M und die Adsorptivelektronendichte ϱ_A:

$$E_{Ges} = E_{Ges}(\varrho_M + \varrho_A) \qquad (106)$$

$$\int \varrho_A d\tau = N \quad (N = \text{Anzahl der Elektronen im Adsorptiv}),$$

wobei ϱ_M also die Elektronendichte des Metalls ist, wenn das Adatom unendlich weit von der Oberfläche entfernt ist. ϱ_A ist die Elektronenverteilung im Adsorptiv, wenn das Metall weit weg ist.

Die Gesamtenergie E_{Ges} sowie alle in den nächsten Abschnitten eingeführten Energien $E_{...}$ normieren wir so, daß mit $d \to \infty$ die Energien $E_{...} \to 0$ streben.

Wenn die $E_{Ges}(d)$-Kurve vor der Oberfläche ein Minimum bei $d = d_o$ besitzt, dann ist die Adenergie

$$E_a = - E_{Ges}(d_o) \qquad (107)$$

Der Ansatz (106) ist nur für nichtionische Bindung gerechtfertigt, da man nur dann annehmen kann, daß das Adsorpt an der Oberfläche neutral ist. Eine Näherung wie die von (106) vermag auch keine Änderungen der Austrittsarbeit bei Adsorption zu erklären. Da wir in 2.2.2.2 gesehen hatten, daß für die meisten Elemente die nichtionische Bindung den wesentlichen Anteil zur Adenergie liefert, so scheint Ansatz (106) zur Abschätzung von Adenergien gerechtfertigt. Ein analoger Ansatz, wie der von (106) ist von GOMBÁS (GOMBÁS 1958) (GOMBÁS 1958/59) zur Berechnung der N_2-Bindung verwendet worden.

Von der Elektronenverteilung ϱ_A setzen wir zunächst nur voraus, daß sie kugelsymmetrisch ist.

Um die Elektronenverteilung des Metalls an der Oberfläche zu berechnen, müßte man die Struktur der Oberfläche kennen. Bei makroskopischen Oberflächen kennt man aber weder die Struktur, genau, noch kann man unter halbwegs realen Bedingungen die Elektronenverteilung berechnen. Man ist deswegen auf grobe Modellannahmen angewiesen:
Wir stellen uns vor, daß das Metall aus einer homogenen positiven Ladung mit konstanter Ladungsdichte besteht, die gerade die Ladung der freien Elektronen im Metall kompensiert. Die Oberfläche dieser positiven Ladungswolke nennen wir nach SUGIYAMA (SUGIYAMA 1960) die geometrische Oberfläche des Metalls. Diese möge eben sein. Die Elektronen im Metall betrachten wir als frei. Ihre Energien gehorchen einer Fermiverteilung. Die Elektronenwolke der freien Elektronen ragt über die geo-

metrische Oberfläche hinaus. Die Elektronendichte an der Oberfläche eines so idealisierten Metalls ist von Bardeen (BARDEEN 1936) abgeschätzt worden. Die relative Elektronendichte ϱ_M/ϱ_0 wobei ϱ_0 die Dichte im Innern des Metalls darstellt, ist in Fig.21 in Abhängigkeit von ξ/r_{El} aufgetragen. ξ ist der Abstand von der geometrischen Oberfläche, r_{El} eine Länge, die die Elektronendichte im Metall charakterisiert und durch die Gleichung

$$\frac{1}{\varrho_0} = \frac{4\pi}{3} r_{El}^3 \qquad (109)$$

definiert ist.

Innerhalb einer Kugel mit dem Radius r_{El} ist also gerade ein Elektron. Da die Fermigrenzwellenzahl k_F mit der Dichte des freien Elektronengases durch die Beziehung

$$k_F = (3\pi^2 \varrho_0)^{1/3} = 3{,}1 \cdot \varrho_0^{1/3} \qquad (110)$$

verbunden ist, kann r_{El} auch durch die Fermigrenzwellenzahl k_F ausgedrückt werden:

$$r_{El} = \sqrt[3]{\frac{9\pi}{4}} \cdot \frac{1}{k_F} = \frac{1{,}92}{k_F} \qquad (111)$$

Wie Fig.21 zeigt, treten im Innern des Metalls gedämpfte Oszillationen mit einer Wellenzahl von $2k_F$ auf. Der Faktor 2 ist dadurch zu erklären, daß die Elektronendichte durch Betragsbildung aus den Elektroneneigenfunktionen im Metall entsteht.

Von Smoluchowski (SMOLUCHOWSKI 1941) ist die Elektronenverteilung an der Oberfläche durch eine Exponentialverteilung angenähert worden:

$$\begin{aligned} \frac{\varrho_M}{\varrho_0} &= 1 - \frac{1}{2} e^{\beta\xi} \quad \text{für } \xi < 0 \\ &= \frac{1}{2} e^{-\beta\xi} \quad \text{“ } \xi \geq 0 \end{aligned} \qquad (112)$$

Diese Verteilung ist als empirischer Ansatz aufzufassen, der die wichtigsten physikalischen Eigenschaften besitzt, die man von einer Elektronendichteverteilung am Rand erwartet: für $\xi \longrightarrow \infty$ strebt $\varrho_M \rightarrow 0$ und für $\xi \longrightarrow -\infty$ strebt $\varrho_M \rightarrow \varrho_0$.

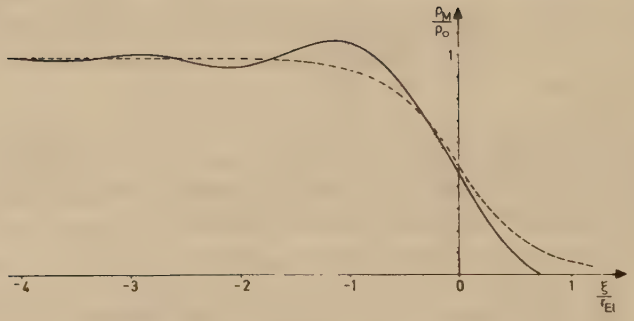


Fig. 21: Elektronenverteilung an einer ebenen geometrischen Oberfläche eines Frei-Elektronen-Metalls.

r_{El} : Charakteristische Länge, die etwa gleich dem halben mittleren geometrischen Abstand der freien Elektronen im Metall bei $\xi \to -\infty$ ist. (Gl.109)

ξ : Abstand von der ebenen geometrischen Oberfläche. positive ξ : außerhalb des Metalls.

ϱ_o : Elektronendichte im Metall bei $\xi \to -\infty$

ϱ_M : Elektronendichte des Metalls

durchgezogene Kurve: Elektronendichte ϱ_M nach (BARDEEN 1936) und (SUGIYAMA 1960). Für $-r_{EL}^M < \xi$ ist $\varrho_M(\xi)$ (BARDEEN 1936) entnommen.

strichlierte Kurve: Exponentielle Dichteverteilung nach SMOLUCHOWSKI 1941) (Gl.(112)) mit $\beta = k_F$.

Die reziproke Länge β , die wir "reziproke Elektronenrandlänge" nennen wollen, ist von Smoluchowski auf Grund eines einfachen statistischen Modells berechnet worden. Smoluchowski erhält (siehe auch (TOYA 1961)):

$$\beta \approx k_F$$

Für $\beta = k_F = 2/r_{El}$ ist die Smoluchowski-Verteilung in Fig. 21 eingezeichnet. Die Bardeenverteilung stimmt mit dieser für $|\xi/r_{El}| < 1$ recht gut überein. In den Bereichen mit $\xi/r_{El} > 1$ dagegen ist die Elektronendichte nach Smoluchowski deutlich höher als jene nach Bardeen.

Diese Tatsache wirkt sich sehr stark in dem mit der Bardeenverteilung und dem mit der Exponentialverteilung errechneten Oberflächenanteil der Austrittsarbeit $\Delta\varphi_{Ob}$ (HAUG) aus: Er läßt sich allgemein nach der Gleichung

$$\Delta\varphi_{Ob} = -e\,\frac{m_{Ob}}{\varepsilon_0}$$

abschätzen. Die Größe m_{Ob} ist die Oberflächendipoldichte der reinen Oberfläche, welche negativ ist, wenn die negative Ladung nach außen ragt. An ebenen geometrischen Oberflächen ist m_{Ob} immer negativ, bei nicht ebenen kann es auch positiv sein (SMOLUCHOWSKI 1941). Mit der Bardeenverteilung ergibt sich:

$$\frac{\Delta\varphi_{Ob}}{eV} = 0{,}9\,\frac{1}{\tau_{Ee}/\text{Å}} \qquad (114)$$

und mit der Exponentialverteilung:

$$\frac{\Delta\varphi_{Ob}}{eV} = 181\,\frac{g_0/\text{Å}^{-3}}{\beta^2/\text{Å}^{-2}}\,, \quad \frac{\Delta\varphi_{Ob}}{eV} = 10{,}8\,\frac{1}{\tau_{Ee}/\text{Å}} \qquad (115)$$

Wir verwenden in den folgenden Rechnungen die Exponentialverteilung. Dies hat folgende Gründe:

a) Mit einer solchen Exponentialverteilung läßt sich recht bequem rechnen. Wir haben zwar unsere Rechnungen numerisch ausgeführt, bei der Exponentialverteilung lassen sich jedoch einige Integrationen direkt ausführen.

b) Die Exponentialverteilung ist von Smoluchowski (SMOLUCHOWSKI 1941) und (TOYA 1961) verwendet worden. Smoluchowski hat mit Hilfe einer solchen Verteilung die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Kristallebene erklärt. Toya hat die

1	2	3	4	5	6
Av	E_{amess} kcal/mol gemessen	τ_0 s	E_a kcal/mol gemittelt	Literatur	Bemerkungen
Cu	80 ± 2	$2{,}5.10^{-14}\pm0{,}5$	90 ± 10	Shelton 1966++	siehe Zitat des gleichen Autors bei F
	81 ± 10	etwa 10^{-14}		Godwin 1965++	$p_R = 10^{-9}$ Torr, T_A = 1700 K
	95 ± 6	$2{,}8.10^{-15}$		Jones 1965++	FEM
Cd	41 ± 2	$0{,}9.10^{-10}\pm0{,}5$	41 ± 2	Sandejas 1967	$p_R = 5.10^{-10}$ Torr, T_A = 2300 K
W			180 ± 20		siehe Abschnitt 2.2.1
Au	85 ± 10	etwa 10^{-14}	85 ± 10	Godwin 1965++	s.Zitat des gleichen Autors bei Cu
Hg	44 ± 4	$6{,}3.10^{-15}\pm0{,}5$	44 ± 4	Swanson 1968	FEM
Th	204 ± 4		177 - 204	Langmuir 1923	
	177 ± 4			Andrews	

Energie berechnet, die frei wird, wenn ein Proton in Ni bzw. Cu aus dem Innern dicht unter die Oberfläche gebracht wird.

c) Für Wolfram ergibt sich mit einer Exponentialverteilung und einer p-s-Elektronendichte von etwa 1/10 Elektronen/Gitterteilchen (MANNING 1939) ein Oberflächenanteil der Austrittsarbeit $\Delta\varphi_{Ob}$, der etwas kleiner wie die gemessene gesamte Austrittsarbeit ist (siehe Abschnitt 3.3.5). Für Wolfram erscheint deswegen dieser Ansatz nicht unvernünftig.

d) Die Bardeenverteilung geht von einem stark idealisierten Modell aus. Würde man in etwas besserer Näherung rechnen, so könnte man z.B. als geometrische Oberfläche die äußere Oberfläche der Wigner-Seitz-Zellen wählen, wie es von Smoluchowski getan worden ist. In Fig. 22 sind die 100, 110 und die 111-Ebenen mit Hilfe von uns angefertigter Wigner-Seitz-Zellen dargestellt. Für solche Oberflächen sind uns keine der Bardeenrechnung entsprechenden Rechnungen bekannt. Wegen der stark idealisierenden Annahmen bei den Rechnungen ist die "physikalische Qualität" der Exponentialverteilung sowie der Bardeenverteilung nicht sehr unterschiedlich.

3.3.3 Die Energie

Wir verwenden in unseren Rechnungen ein statistisches Modell, in dem wir in Anlehnung an Gombás (GOMBÁS 1958) (GOMBÁS 1958/59) die Gesamtenergie aus folgenden Anteilen zusammensetzen:

$$E_{Ges}(d) = E_C(d) + E_K(d) + E_A(d) + E_W(d) \qquad (116)$$

Die einzelnen Energieanteile bedeuten:

$E_C(d)$: Dies ist der Coulombanteil der Gesamtenergie, der durch die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit den positiv geladenen Rümpfen erzeugt wird.

$E_K(d)$: Dieser kinetische Energieanteil entsteht wegen des Pauli-Prinzips.

$E_A(d)$: Das Antauschglied $E_A(d)$ berücksichtigt die Austauschwechselwirkung der Elektronen untereinander.

$E_W(d)$: Die weiter unten angegebenen Formeln für E_K sind für räumlich konstante Elektronendichte hergeleitet worden. Um den dadurch entstandenen Fehler zu korrigieren, ist von Weizsäcker eine nach ihm benannte Korrektur, die sog. Weizsäcker-Energie $E_W(d)$ angegeben worden (WEIZSÄCKER 1935).

Alle Energien sind so normiert, daß für

$$d \longrightarrow \infty \qquad E_{\ldots} \longrightarrow 0 \quad \text{strebt.}$$

Bindende Energien sind negativ.

In den folgenden Abschnitten besprechen wir der Reihe nach die verschiedenen Energieanteile und geben zugleich für die Rechnung wichtige Formeln an.

3.3.3.1 Die Coulombenergie E_C

Die Coulombenergie setzt sich in unserem Modell additiv zusammen aus der Energie der Wechselwirkung der Elektronen des Adsorptivs $E_C(\varrho_A)$,
der Energie der Wechselwirkung der Elektronen des Metalls $E_C(\varrho_M)$,
der Energie der Wechselwirkung des Adsorptivkerns mit den Elektronen des Adsorptivs $E_C(K,\varrho_A)$,
der Energie der Wechselwirkung der positiven Ladung des Metalls mit den Metallelektronen $E_C(\varrho_+,\varrho_M)$,
der Energie der Wechselwirkung der Metallelektronen und der positiven Ladung des Metalls mit den Adsorptivelektronen:
$E_C(\varrho_M\varrho_+,\varrho_A)$ und
der Energie der Wechselwirkung der Metallelektronen und der positiven Ladung des Metalls mit dem Adsorptivkern $E_C(\varrho_M\varrho_+,K)$.

Die Gesamtenergie ist also:

$$E_{CGes} = E_C(\varrho_A) + E_C(\varrho_M) + E_C(\varrho_+,\varrho_M) + E_C(\varrho_M\varrho_+, K) + E_C(\varrho_M\varrho_+, \varrho_A)$$

Die ersten drei Terme auf der rechten Seite sind in unserem Modell, in dem Polarisation vernachlässigt wird, unabhängig vom Abstand d des Adsorptivs von der Oberfläche. Die letzten beiden Terme hängen vom Abstand d ab und haben die Eigenschaft, daß sie bei der üblichen Normierung des Coulombgesetzes bei

$$d \longrightarrow \infty \qquad \text{gegen 0 streben.}$$

Da wir, wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, die Coulombenergie so festlegen wollen, daß

$$\text{mit } d \longrightarrow \infty \qquad E_{CGes} \longrightarrow 0 \text{ strebt,}$$

müssen wir von E_{CGes} die ersten drei vom Abstand unabhängigen Terme subtrahieren. Die so normierte Coulombenergie nennen wir E_C:

$$E_C = E_C(\varrho_M \varrho_+, K) + E_C(\varrho_M \varrho_+, \varrho_A)$$

Für diese Energie ergibt sich:

$$E_C(d) = NeV(d) - e \int V(\xi)\varrho_A(\vec{r})\, d\tau \qquad (117)$$

Die Größe d ist der senkrechte Abstand des Adsorptivkerns von der geometrischen Oberfläche und ξ die Koordinate senkrecht zur Oberfläche (siehe Fig.23). V(d) ist das elektrische Potential ($d \to \infty$, $V \to 0$), welches durch die herausdringenden Elektronen an der Oberfläche gebildet wird. Es läßt sich durch die Gleichung

$$V(\xi) = \frac{e}{\varepsilon_0} \int (\xi - t)(\varrho_+ - \varrho_M)\, dt \qquad (118)$$

berechnen, die man direkt durch Integration der Poissongleichung erhält. Die Größe ϱ_+ ist die auf die Elektronenladung bezogene positive Ladungsdichte des Metalls:

$$\varrho_+ = \frac{\text{positive Ladungsdichte}}{\text{Elektronenladung } e}$$

Wir setzen:

$\varrho_+ = 0$, $\xi > 0$, außerhalb des Metalls

$\varrho_+ = \varrho_0$, $\xi \leq 0$, innerhalb des Metalls

Durch diese Wahl von ϱ_+ wird die Ladungsneutralität des Metalls gewährleistet. Mit der Exponentialverteilung (112) ergibt sich aus (117)

$$V(\xi) = \begin{cases} \frac{\Delta\varphi_{00}}{2} e^{-\beta\xi} & \text{außerhalb des Metalls} \\ \frac{\Delta\varphi_{00}}{2}(2 - e^{\beta\xi}) & \text{innerhalb des Metalls} \end{cases} \qquad (119)$$

Wegen der Zylindersymmetrie läßt sich das Integral (117) auf ein zweifaches Integral zurückführen. Mit der Koordinaten von Fig. 23 erhält man:

$$E_C(d) = NeV(d) - 2\pi e \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{|x|}^{\infty} V(x+d)\, \varrho_A(R) R\, dR\, dx \qquad (120)$$

und nach der Vertauschung der Integrationen:

$$E_C(d) = NeV(d) - 2\pi e \int_{0}^{\infty} \int_{-R}^{+R} V(x+d)\, \varrho_A(R) R\, dx\, dR \qquad (121)$$

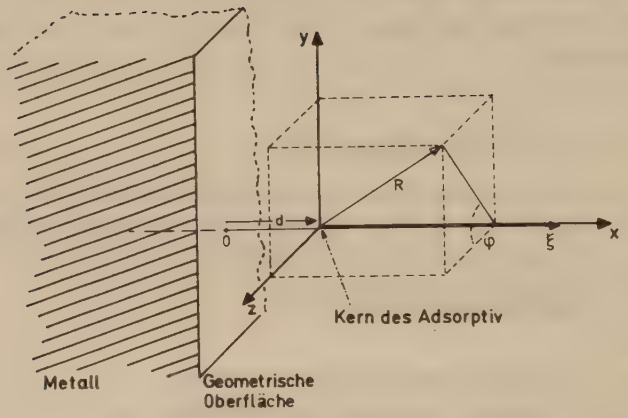


Fig. 23: Wahl der Koordinatensysteme zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien im statistischen Modell.

Umrechnungsformeln vom x-y-z-System in das x-R-φ-Koordinatensystem:

$$x = x$$

$$y = \sqrt{R^2 - x^2}\ \sin\varphi$$

$$z = \sqrt{R^2 - x^2}\ \cos\varphi$$

$$dxdydz = RdRdxd\varphi$$

Mit (119) kann in (121) die Integration nach x ausgeführt werden. Wir integrieren dabei hier wie auch in den folgenden Abschnitten mit Rücksicht auf die Rechnungen mit der Rechenmaschine zunächst statt bis $|x| = \infty$ nur bis zu einem Wert $|x| = Re$ und kennzeichnen die so erhaltenen Ergebnisse mit dem oberen Index Re (z.B. E_C^{Re}). Der Wert der Integrale für $Re \to \infty$ ergibt sich durch Grenzwertbildung z.B.

$$E_C = \lim_{Re \to \infty} E_C^{Re} .$$

Die Integration von (121) ergibt:

$$E_c^{Re} = N \frac{\Delta\varphi_{ob}}{2} \cdot e^{-\beta d} + 2\pi \Delta\varphi_{ob} \int_0^{Ru} \frac{1}{2\beta} R \varrho_A(R) \left(e^{-\beta R} - e^{\beta R} \right) dR$$

$$+ 2\pi \Delta\varphi_{ob} \int_{Ru}^{Re} R \varrho_A(R) \left[Ru - R + \frac{1}{2\beta} e^{\beta(d-Ru)} + \frac{1}{2\beta} e^{-\beta R} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left(e^{-\beta d} - e^{\beta d} \right) - \frac{1}{2\beta} e^{-\beta(d-Ru)} \right] dR \qquad (122)$$

mit Ru=d für Re > d und Ru = Re für Re ≤ d

Das erste Integral wird bei unseren numerischen Rechnungen mit CIN1 aufgerufen und das 2.Integral mit CIN2.

Schon die reine Coulombwechselwirkung kann an der Oberfläche eine Bindung erzeugen. Um dies zu verdeutlichen, werten wir das Integral (117) mit einer einfachen Adsorptivelektronenverteilung aus:

$$\varrho_A(\vec{r}) = \frac{1}{2} N \delta(z) \delta(y) \left[\delta(x+\Delta) - \delta(x-\Delta) \right] \qquad (123)$$

Die Funktionen $\delta(\ldots)$ sind die Deltafunktionen. Gl.(123) in (117) eingesetzt, ergibt:

$$E_c(d) = -\frac{1}{2} N e \left(V(d+\Delta) - 2V(d) + V(d-\Delta) \right) \qquad (124)$$

Für d=0 ist wegen der Antisymmetrie des Potentials V(d) zur Metalloberfläche:

$$d=0: \; E_C = 0 \qquad (125)$$

In den Bereichen, in denen $V(\xi)$ für $d-\Delta < \xi < d+\Delta$ um d in eine Taylorreihe entwickelt werden kann und nach dem 3.Glied in genügender Näherung abgebrochen werden kann, gilt:

$$E_C(d) = -\frac{1}{2} Ne \left(\frac{d^2V}{d\xi^2}\right)_{\xi=d} \Delta^2 \qquad (126)$$

Wegen der Gültigkeit der Poissongleichung folgt:

$$E_c(d) = \frac{1}{2} N \frac{e^2}{\varepsilon_0} (\varrho_+ - \varrho_M) \Delta^2 \qquad \frac{E_c(d)}{eV} = 90{,}5\, N \frac{\varrho_+ - \varrho_M}{A^{-3}} \frac{\Delta^2}{Å^2} \qquad (127)$$

In Fig. 24 ist qualitativ $\varrho_+ - \varrho_M$ und $E_C(d)$ eingetragen. Man erkennt deutlich das Maximum vor der Oberfläche, welches bei $d \approx \Delta$ liegt.

Die Ladungsverteilung (123) entspricht schon wegen der geringen Symmetrie einem Atom sehr wenig. Man könnte besser die Ladungsverteilung eines Atoms in die 8 Ecken eines Würfels verteilen, in dessen Mitte die positive Ladung des Atomkerns konzentriert ist. Die negative Ladung in den Eckpunkten des Würfels ist $\frac{1}{8}$ Ne. Nähern wir dieses System so der Oberfläche, daß immer eine Raumdiagonale senkrecht auf der Oberfläche steht, so ist $E_C(d)$:

$$E_C(0) = 0\,, \qquad E_C(\infty) = 0 \qquad (128)$$

$$E_c(d) = \frac{1}{8} Ne \frac{e}{\varepsilon_0} (\varrho_+ - \varrho_M) \Delta^2 \qquad E_c(d) = 11{,}3 \cdot N \cdot \frac{\varrho_+ - \varrho_M}{A^{-3}} \frac{\Delta^2}{Å^2}$$

Die letzte Gl. gilt nur in Bereichen, in denen V(d) nach Taylor entwickelbar und nach dem 3.Glied abbrechbar ist.

3.3.3.2 Der kinetische und der Austauschenergieanteil

Diese beiden Glieder behandeln wir gemeinsam, da sie mathematisch eine sehr ähnliche Struktur haben. Für E_K wird gesetzt (GOMBAS).

$$E_K = \kappa_K \int \left[(\varrho_M + \varrho_A)^{5/3} - \varrho_M^{5/3} - \varrho_A^{5/3} \right] d\tau \qquad (129)$$

$$\kappa_K = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} = 22\ eV Å^2$$

m_e: Elektronenmasse

und für E_A:

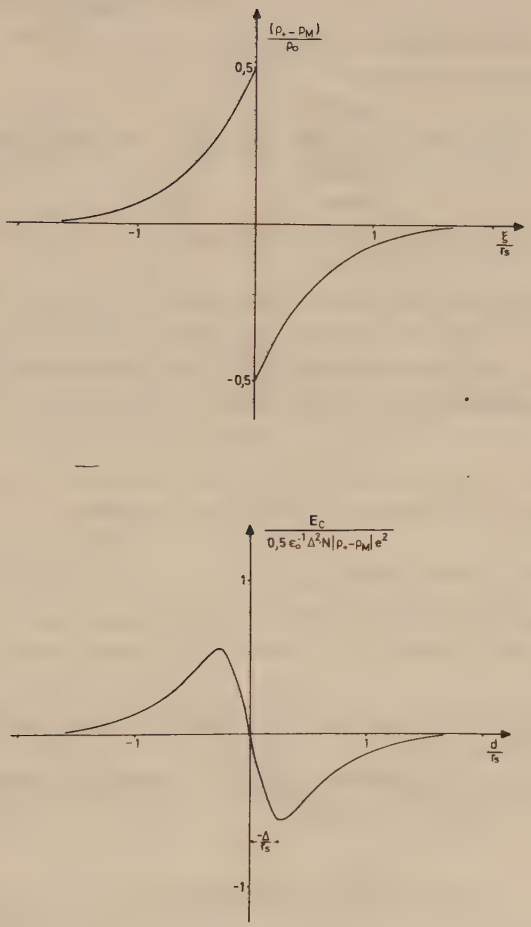


Fig. 24: Die Coulombwechselwirkungsenergie E_C (Fig. 24b) bei einer Metalladungsdichte, wie sie durch Fig.24a gegeben ist, und einer atomaren Elektronenverteilung, die durch Gl.(123) beschrieben wird. E_C ist durch Gl.(127) gegeben.

$$E_A = -K_A \int \left[(\varrho_M + \varrho_A)^{4/3} - \varrho_M^{4/3} - \varrho_A^{4/3} \right] d\tau \qquad (130)$$

$$K_A = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{4/3} = 10{,}62 \text{ eVÅ}$$

Wegen der Zylindersymmetrie kann wie bei E_C auch hier eine Integration ausgeführt werden:

$$E_K = 2\pi K_K \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{|x|}^{+\infty} R \left[(\varrho_M + \varrho_A)^{5/3} - \varrho_M^{5/3} - \varrho_A^{5/3} \right] dR\,dx$$

$$E_A = -2\pi K_A \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{|x|}^{+\infty} R \left[(\varrho_M + \varrho_A)^{4/3} - \varrho_M^{4/3} - \varrho_A^{4/3} \right] dR\,dx \qquad (131)$$

Eine weitere Integration dieser Ausdrücke ist möglich, doch nicht sinnvoll, weil die Formeln so kompliziert werden, daß die Rechenzeit der Rechenmaschine für die Integration der Einfachintegrale länger ist als die Rechenzeit für die Integrale (131).

Der Verlauf von $E_K(d)$ und $E_A(d)$ ist qualitativ in Fig. 25 dargestellt. $E_K(d)$ ist abstoßend und $E_A(d)$ anziehend.

3.3.3.3 Die Weizsäcker-Korrektur

Sie ist von WEIZSÄCKER (WEIZSÄCKER 1935) eingeführt worden und für die chemische Bindung ein notwendiger Energieanteil (GOMBAS 1958).

Setzen wir auch hier $E_W(\infty) = 0$, so heißt das Weizsäckerglied:

$$E_W = K_W \int \left[\frac{(\operatorname{grad}(\varrho_A - \varrho_M))^2}{\varrho_A + \varrho_M} - \frac{(\operatorname{grad}\varrho_M)^2}{\varrho_M} - \frac{(\operatorname{grad}\varrho_A)^2}{\varrho_A} \right] d\tau$$

$$K_W = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m_e} = 0{,}955 \text{ eVÅ} \qquad (132)$$

m_e: Elektronenmasse

Das Integral kann übersichtlicher geschrieben werden:

$$E_W = -2\pi K_W \int \frac{\varrho_A \varrho_M}{\varrho_A + \varrho_M} \left(\operatorname{grad} \left(\ln \frac{\varrho_M}{\varrho_A} \right) \right)^2 d\tau \qquad (133)$$

An diesem Ausdruck sieht man deutlich, daß die Weizsäckerkorrektur immer bindend wirkt. Zur Berechnung werden die in Fig. 25 angegebenen Koordinaten eingeführt:

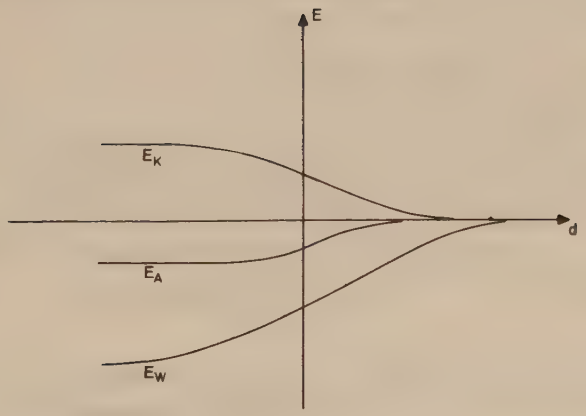


Fig. 25: Die qualitative Abhängigkeit der kinetischen, der Austausch- und der Weizsäckerwechselwirkungsenergie E_K, E_A bzw. E_W von dem Abstand d des Adsorptivkerns von der Oberfläche. $d > 0$: außerhalb des Metalls.

$$E_w = -2\pi\kappa_w \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{Rm}^{\infty} \frac{g_m g_A}{g_m + g_A}\left[\left(\frac{d\ln g_m}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\ln g_A}{dR}\right)^2 - 2\frac{x}{R}\frac{d\ln g_A}{dR}\frac{d\ln g_m}{dx}\right] R\,dR\,dx$$

(134)

Nach Vertauschung der Integrationen kann dieses Integral auf 2 einfache Integrale zurückgeführt werden. Wie schon erwähnt, wird auch hier zunächst nur bis Re statt bis integriert. Der so errechnete Energieanteil wird mit E_W^{Re} bezeichnet:

$$E_W = \lim E_W^{Re}$$

Es ergibt sich:

$$E_w^{Re} = -2\pi\kappa_w \int_0^{Rm}\left[\left(R\beta g_A + \frac{R}{\beta}\frac{1}{g_A}\left(\frac{dg_A}{dR}\right)^2\right)\ln\left(\frac{g_A + \frac{g_0}{2}e^{\beta(R-d)}}{g_A + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(R+d)}}\right) + \right.$$

$$- 2\beta R\frac{g_0}{2}e^{-\beta(R+d)}\ln\left(\frac{g_A(Re) + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(R+d)}}{g_A + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(R+d)}}\right)$$

$$\left. - 2\beta R\frac{g_0}{2}e^{\beta(R-d)}\ln\left(\frac{g_A(Re) + \frac{g_0}{2}e^{\beta(R-d)}}{g_A + \frac{g_0}{2}e^{\beta(R-d)}}\right)\right] dR$$

$$- 2\pi\kappa_w \int_{Rm}^{Re}\left[\frac{R\beta g_A + R\beta g_0 + R\left(\frac{dg_A}{dR}\right)^2}{\beta g_0 + \beta g_A}\ln\left(\frac{g_A + g_0 - \frac{g_0}{2}e^{\beta(d-Rm)}}{g_A + g_0 - \frac{g_0}{2}e^{\beta(d-R)}}\right)\right.$$

$$- R\beta g_0\ln\left(\frac{g_0 - \frac{g_0}{2}e^{\beta(d-Rm)}}{g_0 - \frac{g_0}{2}e^{\beta(d-Rm)}}\right) - \left(R\beta g_A + \frac{R}{\beta}\frac{1}{g_A}\left(\frac{dg_A}{dR}\right)^2\right)$$

$$\cdot\ln\left(\frac{g_A + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(d+R)}}{g_A + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(d+Rm)}}\right) - 2R\beta\frac{g_0}{2}e^{\beta(d-R)}\ln\left(\frac{g_A(Re) + g_0 - \frac{g_0}{2}e^{\beta(d-R)}}{g_A + g_0 - \frac{g_0}{2}e^{\beta(d-R)}}\right)$$

$$\left. + 2R\beta\frac{g_0}{2}e^{-\beta(d+R)}\ln\left(\frac{g_A(Re) + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(d+R)}}{g_A + \frac{g_0}{2}e^{-\beta(d+R)}}\right) + R\cdot\frac{1}{g_A}\left(\frac{dg_A}{dR}\right)^2 g_0\frac{R - Rm}{g_A - g_0}\right] dR$$

(135)

In unserem in Teil 3 beschriebenen Rechenprogramm wird der erste Integrand mit FIN5 und der 2. mit FIN6 aufgerufen. Der qualitative Verlauf von $E_W(d)$ ist in Fig. 25 eingezeichnet.

3.3.4 Das Rechenprogramm-Kurzbeschreibung

Mit den in den letzten Abschnitten angegebenen Gleichungen und Näherungen haben wir ein Rechenprogramm in Algol für eine TR4-Rechenmaschine geschrieben.

Das Programm ist in der Lage, für kugelsymmetrische Elektronenverteilungen des Adsorptiv und exponentielle Elektronenverteilungen an der Metalloberfläche (Gl.112) in unserem Modell $E_{Ges}(d)$ zu berechnen.

Falls für $d > 0$ ein Minimum vorhanden ist, wird die Abszisse d_o dieses Minimums berechnet und die Adenergie

$$E_a = - E_{Ges}(d_o)$$

angegeben.

Zusätzlich wird am Minimum die 2. Ableitung $E''_{Ges}(d)$ nach d bestimmt, mit deren Hilfe die Vibrationsfrequenz ν_o senkrecht zur Oberfläche errechenbar ist: (136)

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{E''(d_o)}{m_{Av}}} \qquad \frac{\nu_o}{s^{-1}} = 1{,}55\cdot 10^{13}\sqrt{\frac{E''(d_o)}{A_r\, eV\text{Å}^{-2}}}$$

m_{Av}: Masse des Av-Atoms, A_r: relative Atommasse des Av-Atoms

Die Gl.(136) ist herzuleiten, wenn man für die Schwingungen senkrecht zur Oberfläche den Energiesatz hinschreibt:

$$\frac{1}{2} m_{Av} \dot{d}^2 + E_{ges}(d) = \text{const}$$

Für kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage wird $E_{Ges}(d)$ entwickelt:

$$E_{Ges}(d) : E_{Ges}(d_o) + \frac{1}{2} E''_{Ges}(d_o)(d-d_o)^2$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x} + E''_{Ges}(d_o)x = 0 \qquad x = d-d_o$$

Durch diese Gleichung wird eine harmonische Schwingung mit der durch (136) angegebenen Frequenz beschrieben.

Das Minimum wird nach einem gemischten Newton- und Regula-falsi-Verfahren gesucht. Das Verfahren ist für Potentialkurven, die vom Typ der Kurven von Fig. 30 sind, verwendbar. Als Bedingung für das Minimum ist gewählt worden

$$E'(d) < 0{,}1 \text{ eV}\text{Å}^{-1} . \qquad (136a)$$

Diese Bedingung hat sich bei den von uns verwendeten Elektronenverteilungen als ausreichend erwiesen. Das Minimumverfahren beginnt immer mit dem Newtonverfahren, beginnend bei d=0. Wenn die Nullstellensuche der E'(d)-Kurve divergiert, wird zum Regula-falsi-Verfahren übergegangen. Dies war günstiger als ein reines Regula-falsi-Verfahren. Bei dem gemischten Verfahren waren zur Minimumsuche etwa 5 Iterationsschritte notwendig, bei dem reinen Regula-falsi-Verfahren dagegen etwa 30. Das Flußdiagramm ist im Anhang angegeben.

Die Rechenzeit für die $E_{Ges}(d)$-Berechnung an 5 Stützpunkten und die Minimumsuche betrug bei unseren Elektronenverteilungen etwa 5 Min.

3.3.5 Berechnung der Chemisorption

3.3.5.1 Die Elektronendichten der Atome

Mit Hilfe einer einfachen Elektronenverteilung, die wir in diesem Abschnitt ausrechnen, haben wir Adenergien, Frequenzfaktoren und Gleichgewichtsabstände berechnet.

Die Elektronenverteilung der Atome nähern wir exponentiell an:

$$\varrho_A = A\, e^{-\lambda r} \qquad A = \frac{\lambda^3 N}{8\pi} \qquad (137)$$

Die Verwendung einer solchen Verteilung hat folgende Gründe:
1) Von Gombàs ist mit einer solchen Verteilung die Bindung im Stickstoff abgeschätzt worden (GOMBÁS 1958).
2) Eine Exponentialverteilung der Elektronen in dem Adsorptiv entspricht der Exponentialverteilung an der Oberfläche. Eine Erfahrung der Quantenchemie besteht darin, daß man die chemische Bindung besser berechnet, wenn man überall gleich gut bzw. gleich schlecht rechnet.

Den Exponenten λ bestimmen wir aus der Stationaritätsbedingung der Gesamtenergie E des Atoms:

$$\delta E = \delta (E_C + E_K + E_A + E_W) = 0 \qquad (138)$$

a) Die Coulombenergie E_C setzt sich aus der Wechselwirkungsenergie der Hülle $E_{Hülle}$ und der Wechselwirkungsenergie der Hülle mit dem Kern E_{Kern} zusammen:

$$E_C = E_{Kern} + E_{Hülle}$$

Für E_{Kern} ergibt sich:

$$E_{Kern} = - N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot 4\pi \int \frac{\varrho_A(\tau)}{\tau} \tau^2 d\tau \qquad (139)$$

wobei Polarkoordinaten um den Kern eingeführt sind und über die Winkel integriert worden ist.

Mit (137) ergibt sich aus (139):

$$E_{Kern} = - N^2 \lambda \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}$$

$$\frac{E_{Kern}}{eV} = - 7{,}2 \, N^2 \frac{\lambda}{\text{Å}} \, . \qquad (140)$$

Die Wechselwirkungsenergie $E_{Hülle}$ läßt sich aus folgendem Integral berechnen:

$$E_{Hülle} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\varrho_A(\tau) \cdot \varrho_A(\tau')}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} \, d\tau \, d\tau'$$

$$= 4\pi e \int \varrho_A(\tau') \, V(\tau') \, \tau'^2 \, d\tau' \qquad (141)$$

mit

$$V(r') = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\varrho_A(\tau)}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} \, d\tau' \qquad (142)$$

In (141) ist die Symmetrie ausgenutzt und über alle Winkel integriert worden. Für die Berechnung des Integrals (142) werden die in Fig. 26 angegebenen Koordinaten verwendet. (142) wird dadurch zu:

$$V(r') = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 \tau'} \int_0^{\infty} \int_{|r'-\tau|}^{|r'+\tau|} \varrho_A(\tau) \, \tau \, dR \, d\tau \qquad (143)$$

Über den Winkel φ ist integriert worden.

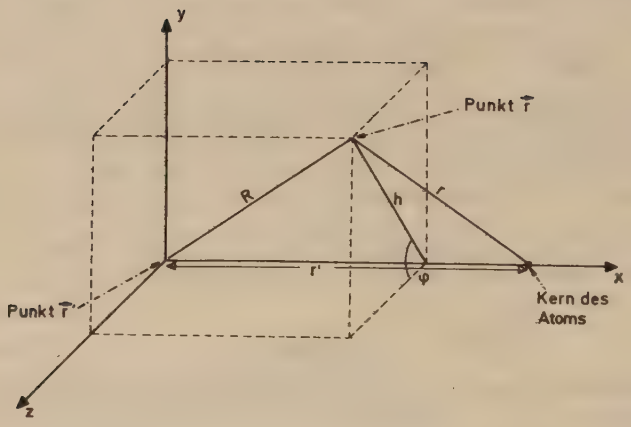


Fig. 26: Wahl der Koordinatensysteme zur Berechnung der Atome mit exponentieller Elektronenverteilung. (Abschnitt 3.3.5.1)

Transformationsformeln vom R-r'-φ-Koordinatensystem in das x-y-z-Koordinatensystem:

$$h = \frac{1}{2r'} \sqrt{4\,R^2 r'^2 - (R^2 + r'^2 - r^2)}$$

$$x = \frac{R^2 + r'^2 - r^2}{2r'} \qquad y = h \sin\varphi \qquad z = h \cos\varphi$$

$$dxdydz = \frac{R\,r}{r'}\, dRdr'd\varphi$$

Nach Einsetzen von (137) in (143) ergibt sich:

$$V(r') = \frac{e}{\varepsilon_0} A \left(\frac{2}{r'\lambda^3} - \frac{1}{\lambda^2} e^{-\lambda r'} - 2\frac{1}{r'\lambda^3} e^{-\lambda r'} \right)$$

$$= \frac{e}{8\pi\varepsilon_0} N \left(\frac{2}{r'} - \lambda e^{-\lambda r'} - \frac{2}{r'} e^{-\lambda r'} \right) \qquad (144)$$

Mit (144) folgt aus (141):

$$E_{Hülle} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} N \cdot A \cdot 4\pi \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{\lambda^2}$$

$$= \frac{5}{64\pi} \frac{e^2}{\varepsilon_0} N^2 \lambda$$

$$\frac{E_{Hülle}}{eV} = 4{,}5\ N^2 \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} \qquad (145)$$

Also

$$\frac{E_C}{eV} = 2{,}7\ N^2 \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} \qquad (146)$$

b) Die Kinetische Energie (Abschnitt 5.2.1) ist gegeben durch:

$$E_K = K_K \cdot \int \varrho_A(r)^{5/3}\, dr$$

$$= K_K \frac{4\pi \cdot 2}{(8\pi)^{5/3} \left(\frac{5}{3}\right)^3} \lambda^2 N^{5/3} \qquad (147)$$

$$\frac{E_K}{eV} = 0{,}554\ N^{5/3} \left(\frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} \right)^2 \qquad (148)$$

c) Die Austauschenergie E_W (Abschnitt 5.2.2) läßt sich aus folgender Formel berechnen:

$$E_A = -K_A \int \varrho_A(r)^{4/3}\, dr$$

$$= -K_A \frac{8\pi}{(8\pi)^{4/3} \left(\frac{4}{3}\right)^2} N^{4/3} \lambda \qquad (149)$$

$$\frac{E_A}{eV} = -1{,}53\ N^{4/3} \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} \qquad (150)$$

d) Die Weizsäckerenergie E_W ist:

$$E_W = K_W \int \frac{(\operatorname{grad} \varrho_A)^2}{\varrho_A} d\tau \qquad (151)$$

$$E_W = K_W \lambda^2 N \quad , \quad \frac{E_W}{eV} = 0{,}955 \; N \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} \qquad (152)$$

Die Gesamtenergie ist die Summe der errechneten Energien:

$$\frac{E}{eV} = -2{,}7 \, N^2 \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} + 0{,}554 \, N^{5/3} \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} - 1{,}53 \, N^{4/3} \frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} + 0{,}955 \, N \left(\frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}}\right)^2 \qquad (153)$$

Aus der Stationaritätsbedingung (138) folgt:

$$\frac{\lambda}{\text{Å}^{-1}} = \frac{2{,}7 \, N + 1{,}53 \sqrt[3]{N}}{1{,}91 + 1{,}11 \, N^{2/3}} \qquad (154)$$

in Abhängigkeit von N ist nach dieser Funktion in Fig. 27 gezeichnet. Man sieht, daß mit wachsendem N wächst. Der von uns berechnete Wert für Stickstoff (N=7) stimmt nicht mit dem von Gombàs berechneten Wert überein (GOMBAS 1958):

$$\lambda(\text{Gombàs}) = 6{,}35 \text{ Å}^{-1} \qquad \lambda(\text{wir}) = 3{,}6 \text{ Å}^{-1}$$

obwohl der Wert von Gombàs nach demselben Verfahren berechnet wurde. Bei Gombàs liegt offenbar ein Rechenfehler vor.

In Fig. 28 sind die von uns berechneten Elektronenverteilungen mit nach Hartree bzw. Hartree-Fock berechneten Elektronenverteilungen verglichen. Bei unseren Verteilungen ist das Maximum der radialen Elektronendichte weiter außen als bei den quantenmechanisch errechneten Dichten. Dieser Effekt ist bei kleinen Ordnungszahlen besonders deutlich. Nach Fig. 27 strebt λ für $N \to 0$ sogar gegen 0, d.h. man erhält in diesem Modell für $N \to 0$ keine Atome endlichen Durchmessers. Wir verwenden deswegen bei unseren Rechnungen im nächsten Abschnitt nur Exponentialatome mit Ordnungszahlen

$$N \geq 10$$

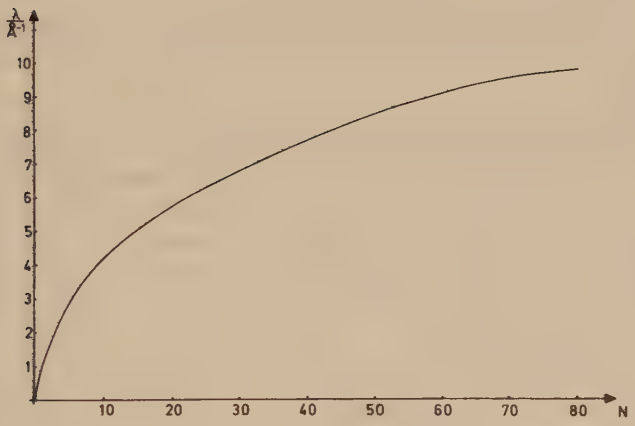


Fig. 27: Die reziproke Länge λ, die die Größe der Atome mit exponentieller Elektronenverteilung beschreibt, in Abhängigkeit von der Ordnungszahl N. Die Kurve wird durch Gl.(154) beschrieben.

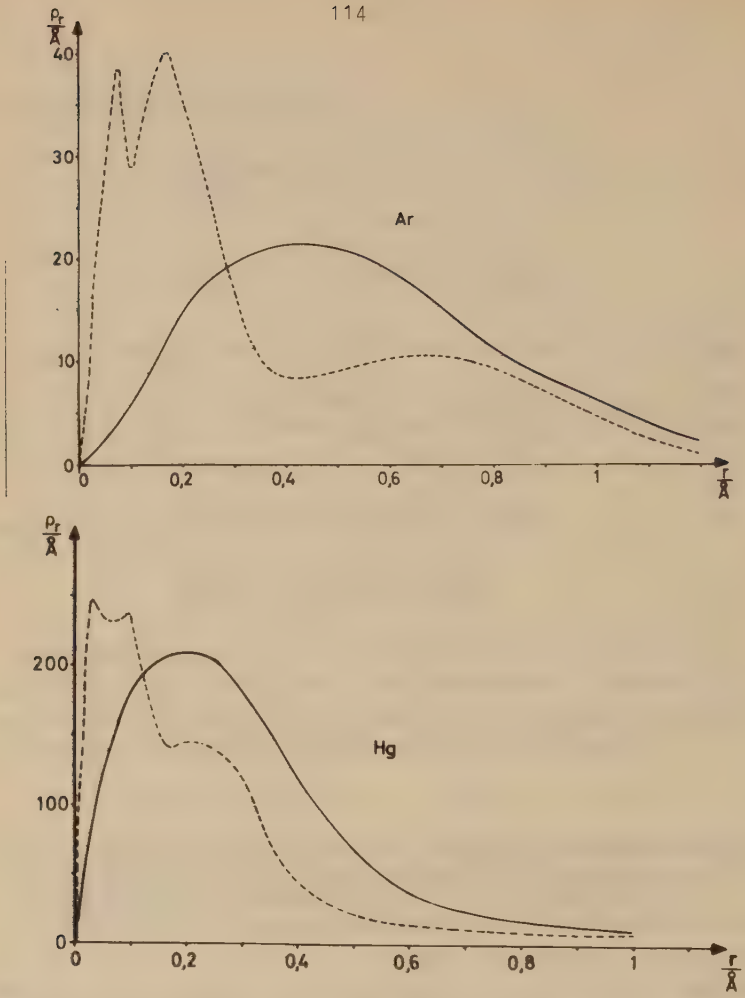


Fig. 28: Vergleich der in Abschnitt 3.3.5.1 berechneten Elektronendichten der Atome mit genaueren Rechnungen. ϱ_r: radiale Elektronendichte, r: Abstand vom Kern des Atoms. Durchgezogene Kurven: in 3.3.5.1 berechnete Elektronendichten.

Fig.28a: Vergleich der Dichten für N = 18 (Ar)
stichlierte Kurve: nach Hartree-Fock berechnete Dichte (GOMBAS 2)

Fig.28b: Vergleich der Dichten für N = 80 (Hg)
strichlierte Kurve: nach einer Pseudopotentialmethode berechnet, die Hartree-Kurve ist sehr ähnlich. (GOMBAS 2)

3.3.5.2 Berechnung von $E_{Ges}(d)$, E_a, ν_o und d_o für Adsorption auf Wolfram

Mit der im letzten Abschnitt berechneten Atomelektronenverteilung und der exponentiellen Metallelektronen-Verteilung (gl. (112)) haben wir für W als Adsorbens die Adsorptionsenergien berechnet. Die Eigenschaften des Metalls werden in unserem Modell nur durch die reziproke Elektronenrandlänge β und die Elektronendichte ϱ_o im Metall beschrieben. Bei Wolfram haben wir für ϱ_o die Elektronendichte der s-p-Elektronen eingesetzt:

$$\varrho_o = 0{,}01 \text{ Å}^{-3}$$

Diese Größe entspricht etwa 1/10 Elektron/Gitterteilchen. Dieser Wert wurde von Manning und Chodorow (MANNIG 1939) theoretisch abgeschätzt. Die d-Elektronen im Wolfram haben wir vernachlässigt. Die Vernachlässigung des d-Bandes ist eine grobe Vereinfachung. Da aber die Rolle des d-Bandes bei der Adsorption noch nicht geklärt ist (HAYWARD), erscheint es gerechtfertigt, zunächst die d-Elektronen zu vernachlässigen, um evtl. so die Bedeutung der d-Elektronen bei der Adsorption abzuschätzen.

Für die reziproke Elektronenrandlänge β haben wir die Fermigrenzwellenzahl k_F gesetzt

$$\beta = k_F \qquad \text{(Abschnitt 3.3.2)}$$

Damit erhalten wir als Oberflächenanteil der Austrittsarbeit (Gl.115):

$$\Delta\varphi_{Ob} = 4{,}16 \text{ eV}$$

Experimentell läßt sich dieser Wert nicht prüfen, da der Oberflächenanteil getrennt vom Volumenanteil der Austrittsarbeit nicht direkt meßbar ist. Nach (SMOLUCHOWSKI 1941) und (BARDEEN 1936) ist der Oberflächenanteil verantwortlich für die Kristallflächenabhängigkeit der Austrittsarbeit. Die maximale Änderung $\Delta\varphi$(Kristallebene) beträgt bei Wolfram (MOESTA):

$$\Delta\varphi(\text{Kristallebene}) \approx 1 \text{ eV}$$

Hieraus könnte man schließen, daß

$$\Delta\varphi_{Ob} \approx 1 \text{ eV} \quad \text{ist.}$$

Von (BARDEEN 1936) ist theoretisch ebenfalls ein Wert dieser Größenordnung abgeschätzt worden. Der von uns errechnete Wert von $\Delta\varphi_{Ob}$ erscheint im Vergleich zu diesem Wert zu groß. Wir werden weiter unten sehen, daß wir bei kleinem $\Delta\varphi_{Ob}$ keine Absorption an Oberflächen erhalten. Deswegen verwenden wir den von uns berechneten Wert. Er ist immerhin vertretbar, da er kleiner als die gemessene Austrittsarbeit an W ist ($\varphi(W) = 4{,}5$ eV).

Mit den angegebenen Metallparametern β und ϱ_o haben wir die Adsorption der Exponentialatome berechnet. Als obere Integrationsgrenze ist

$$Re = Rg/\lambda \quad , \qquad Rg = 30$$

angenommen. Die Größe Rg nennen wir Integrationsgrenzzahl. Fig. 29 zeigt an einem Beispiel, daß E_a^{Re} sich schon ab Rg = 25 nicht mehr ändert.
Für N = 10 und N = 80 sind in Fig. 30 die errechneten Energien $E_C(d)$, $E_W(d)$, $E_K(d)$, $E_A(d)$ und $E_{Ges}(d)$ eingetragen. Die $E_{..}(d)$-Kurven für $N \geq 10$ sehen alle ähnlich aus.

Nur die $E_C(d)$-Kurve zeigt an der Oberfläche ein Minimum, welches auch die Ursache für das Minimum von $E_{Ges}(d)$ ist. Das Minimum vor der Oberfläche ist also empfindlich von dem Oberflächenanteil der Austrittsarbeit abhängig. Bei einer Verkleinerung von $\Delta\varphi_{Ob}$ z.B. durch Vergrößerung der reziproken Elektronenrandlänge β wird das Minimum immer weniger ausgeprägt.

Man erkennt in diesem Modell deutlich, daß die Weizsäckerenergie an der Oberfläche ein für die Bindung notwendiger Anteil ist. Ohne ihn würde sich gar keine Bindung ergeben.

Wir haben die Rechnungen nur für $N \geq 10$ durchgeführt, da die Exponentialatome für $N < 10$, wie im letzten Abschnitt erwähnt, unrealistisch sind.

Die mit den Exponentialatomen errechneten Adenergien an W mit den oben angegebenen Parametern β und ϱ_o sind in Fig. 31 gegen die Ordnungszahl aufgetragen (Kurve 1). Zusätzlich sind die im Abschnitt 2.2.2.2 empirisch ermittelten Adenergien eingetragen. Man erkennt, daß die errechneten Adenergien in die Größenordnung der gemessenen kommen. Die starken Schwankungen der wirk-

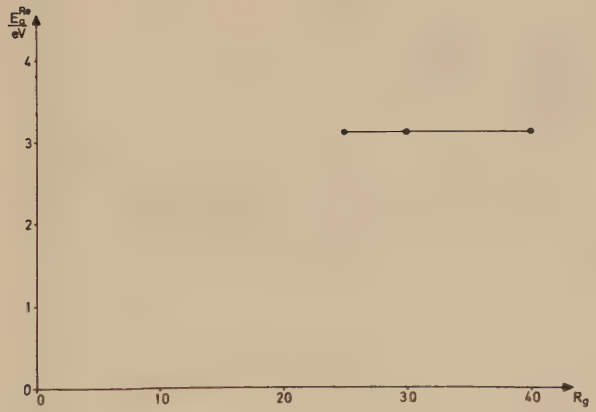


Fig. 29: Die im statistischen Modell berechnete Adenergie E_a^{Re} in Abhängigkeit von der Integrationsgrenzzahl R_g
Metallparameter: $\rho_0 = 0{,}01$ Å^{-3} , $k_F = \beta$
Atomparameter: $N = 80$, $\lambda = 9{,}75$ Å^{-1}

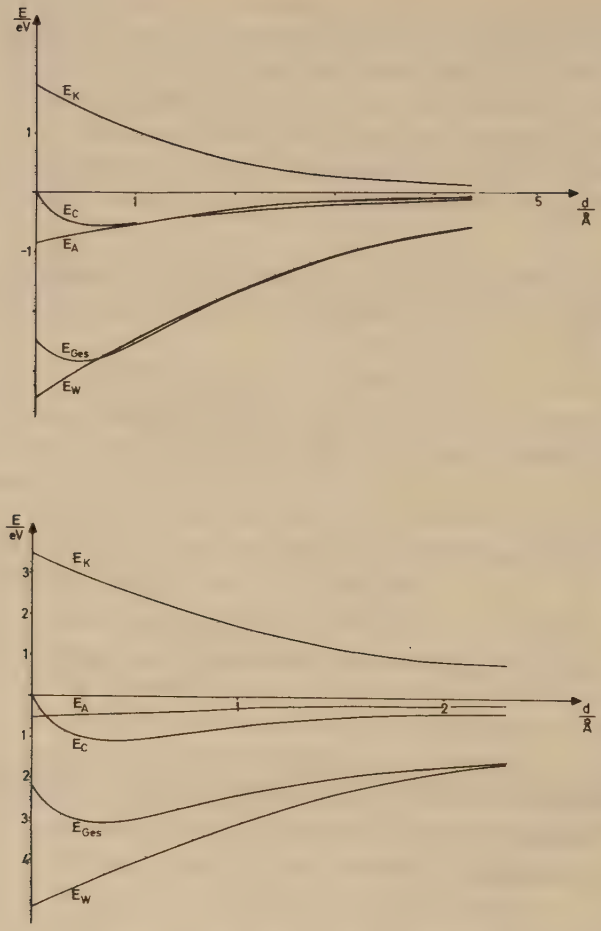


Fig. 30: Die Wechselwirkungsenergien eines Atoms (mit exponentieller Elektronenverteilung) mit dem Metall im statistischen Modell in Abhängigkeit vom Abstand d.
E_C : Coulombsche Wechselwirkungsenergie,
E_K : kinetische Wechselwirkungsenergie,
E_A : Austauschwechselwirkungsenergie,
E_W : Weizsäckerenergie, $E_{Ges} = E_C+E_K+E_A+E_W$
Modellparameter: Fig. 30a: N=10, $\rho_o = 0{,}01$ Å^{-3} $\beta = k_F$ $\lambda = 4{,}26$ Å^{-1} Fig.30b: N=80, $\rho_o = 0{,}01$ Å^{-3}, $\beta = k_F$, $\lambda = 9{,}75$ Å^{-1}

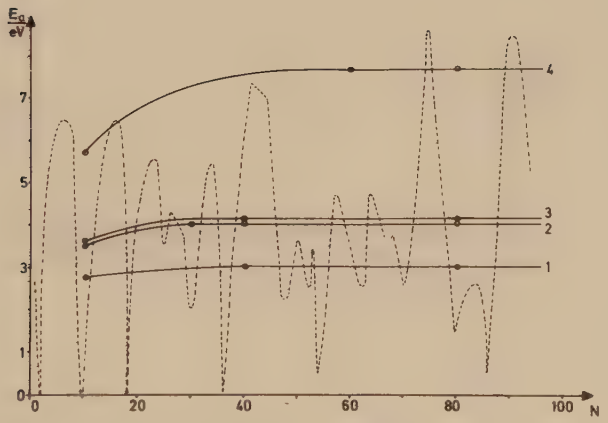


Fig. 31: Die Adenergie E_a in Abhängigkeit von der Ordnungszahl, berechnet nach unserem statistischen Modell. Es wurden die in 3.3.5.1 berechneten Elektronenverteilungen im Atom benutzt. Als Metallelektronenverteilung wurde die Exponentialverteilung verwendet (Gl.(112)). Metallparameter:

Kurve 1: ρ_o=0,01 Å^{-3}, $\beta = k_F$=0,66 Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob}$=4,16 eV)

Kurve 2: ρ_o=0,015Å^{-3}, β =1,05k_F=0,81Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob}$=4,15 eV)

Kurve 3: ρ_o=0,015Å^{-3}, β =0,87k_F=0,66Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob}$=6,23 eV)

Kurve 4: ρ_o=0,05 Å^{-3}, $\beta = k_F$ = 1,1 Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob}$=7,1 eV)

Die strichlierte Kurve gibt annähernd die wirkliche Abhängigkeit der Adenenergie E_a von der Ordnungszahl an (Fig.15).

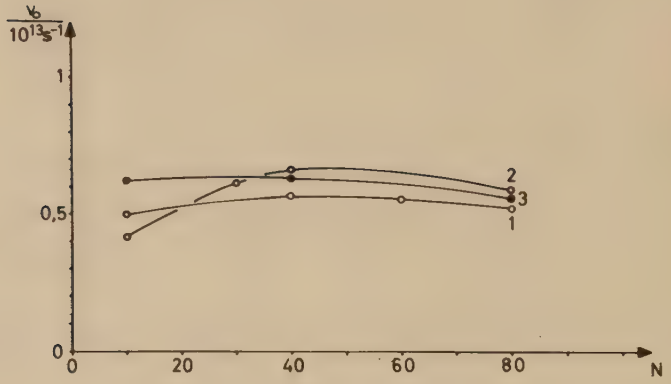


Fig. 32: Die Vibrationsfrequenz ν_0 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl, berechnet nach unserem statistischen Modell. Es wurden die in Abschnitt 3.3.5.1 berechneten Elektronenverteilungen im Atom benutzt. Als Metallelektronenverteilung wurde die Exponentialverteilung verwendet (Gl.(112)).
Metallparameter:

Kurve 1: $\rho_0 = 0{,}01\ \text{Å}^{-3}$, $\beta = k_F = 0{,}66\ \text{Å}^{-1}$, $(\Delta\varphi_{Ob} = 4{,}16\ \text{eV})$

Kurve 2: $\rho_0 = 0{,}015\ \text{Å}^{-3}$, $\beta = 1{,}05 k_F = 0{,}81\ \text{Å}^{-1}$, $(\Delta\varphi_{Ob} = 4{,}15\ \text{eV})$

Kurve 3: $\rho_0 = 0{,}015\ \text{Å}^{-3}$, $\beta = 0{,}87 k_F = 0{,}66\ \text{Å}^{-1}$, $(\Delta\varphi_{Ob} = 6{,}23\ \text{eV})$

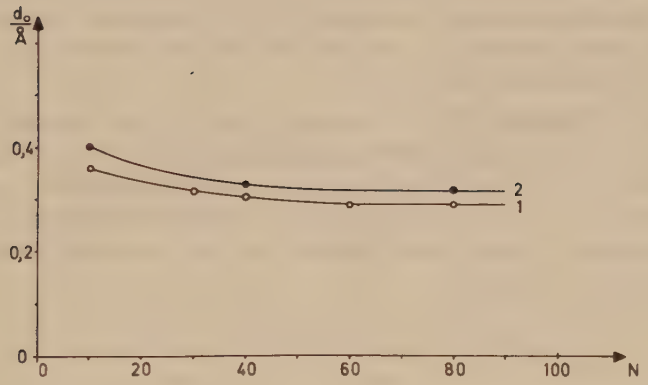


Fig. 33: Der Bindungsabstand d_o in Abhängigkeit von der Ordnungszahl N, berechnet nach unserem statistischen Modell. Es wurden die in 3.3.5.1 berechneten Elektronenverteilungen der Atome benutzt. Als Metallelektronenverteilung wurde die Exponentialverteilung verwendet. (Gl.(112))
Metallparameter:

Kurve 1: $\rho_o = 0{,}01$ Å^{-3}, $\beta = k_F = 0{,}66$ Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob} = 4{,}16$ eV)

und : $\rho_o = 0{,}015$ Å^{-3}, $\beta = 1{,}05 k_F = 0{,}81$ Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob} = 4{,}15$ eV)

Kurve 2: $\rho_o = 0{,}015$ Å^{-3}, $\beta = 0{,}87 k_F = 0{,}66$ Å^{-1} ($\Delta\varphi_{Ob} = 6{,}23$ eV)

lichen Adenergien können in diesem statistischen Modell natürlich nicht wiedergegeben werden. In Fig. 32 und 33 (Kurven 1) sind die Vibrationsfrequenzen und die Gleichgewichtsabstände d_o, die sich aus unseren Rechnungen ergeben, eingetragen. Die Vibrationsfrequenzen liegen in der erwarteten Größenordnung. Die d_o-Werte erscheinen in diesem Modell recht klein, man würde eigentlich größere Abstände erwarten.

In den Fig. 31 bis 33 sind in Anbetracht der Tatsache, daß die Wahl der Werte β und ϱ_o physikalisch sehr unsicher ist, die gleichen Rechnungen auch für abgeänderte Parameter durchgeführt.

Die Änderungen wirken sich nicht sehr stark aus. Bei den Adenergien kommt man mit allen Parametern in die Größenordnung der gemessenen Adenergien.

Diese Rechnungen zeigen, daß ebenso wie in der Theorie der chemischen Bindung das statistische Modell auch an der Oberfläche geeignet ist, die nichtionische Chemisorption zu beschreiben. Wir mußten allerdings - darauf sei hier noch einmal hingewiesen - einen recht großen Oberflächenanteil der Austrittsarbeit annehmen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit haben wir versucht, die Chemisorption von Metallen an Wolfram zusammenfassend zu beschreiben, um einerseits ein Gefühl für die bei der Metalladsorption auftretenden Phänomene zu erhalten und andererseits ein gewisses theoretisches Verständnis der Chemisorption zu bekommen.

Wir mußten uns dabei auf die Adsorption auf Wolfram beschränken, da bei Wolfram die meisten Meßdaten vorliegen.

Im ersten Teil der Arbeit zeigte sich deutlich, daß man bei der Chemisorption von Metallen mehrere empirische Beziehungen finden kann, die dem Experimentalphysiker bei der Abschätzung experimenteller Ergebnisse helfen können. In diesem Abschnitt kam es uns weniger auf eine physikalische Deutung der Chemisorption an, als vielmehr auf eine möglichst einfache Beschreibung der mit der Chemisorption verbundenen Phänomene. Wir glauben, daß es aufgrund dieser Darstellung möglich ist, die wichtigsten Eigenschaften jedes Metalls auf Wolfram vorauszusagen. Wenn man annimmt, daß bei der Adsorption auf anderen Metallen ähnliche Beziehungen bestehen, dann kann diese Darstellung auch für die Adsorption auf anderen Metallen eine Hilfe sein. Man kann mit Hilfe weniger orientierender Messungen die für die empirischen Gleichungen notwendigen Parameter bestimmen.

Aus dem ersten Teil ist ersichtlich, daß selbst an Wolfram noch eine Fülle von Messungen notwendig ist, um die Kenntnis über die Chemisorption zu vervollständigen. Es existieren z.B. nur wenige Messungen der Adsorption auf bedeckten Oberflächen. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, besondere Sorgfalt auf die präexponentiellen Faktoren zu legen. Es muß noch einmal geprüft werden, ob die starken Schwankungen des präexponentiellen Faktors und sein Zusammenhang mit der Adenergie (Abschnitt 2.3) nicht auf Verunreinigungen der Oberfläche zurückgeführt werden muß.

Im zweiten Teil haben wir uns um ein theoretisches Verständnis der Chemisorption bemüht.
Wir haben zunächst die Modelle von Toya und Grimley-Koutecky angedeutet. Beide Modelle sind für die Chemisorption auf Wolf-

42 ram schlecht anwendbar, da sie nur für einwertige Metalle verwendbar sind. Die wesentliche Erkenntnis des Toya-Modelles besteht darin, daß es den Unterschied zur chemischen Bindung und die Verwandtschaft mit der metallischen Bindung deutlich werden läßt: Bei der chemischen Bindung kann man die Bindung durch eine Resonanz weniger Grenzzustände beschreiben, bei der Chemisorption ebenso wie bei der metallischen Bindung wird die Bindung durch Resonanz sehr vieler Grenzzustände erzeugt.

Um die Adsorption auf Wolfram zu beschreiben, haben wir ein aus der chemischen Bindung bekanntes statistisches Modell verwendet, welches wir auf Oberflächen angewendet haben. Es gelang uns unter der Annahme eines recht großen Oberflächenanteils der Elektronenaustrittsarbeit die nichtionische Chemisorption zu beschreiben. Man kann dieses Modell erweitern, indem man zu mehr realistischen Elektronenverteilungen übergeht. Man könnte z.B. die nach Hartree bzw. Hartree-Fock berechneten Elektronendichten in den Atomen benutzen. Mit diesen Verteilungen kann man auch hoffen, die Valenzelektroneneffekte - also die starken Schwankungen der Adenergien mit der Ordnungszahl - zu berechnen. Eine wichtige weitere Verallgemeinerung unseres Modells ist der Übergang zur Ionenbindung und die Berücksichtigung von Polarisationseffekten. Man kann dann auch die Adenergien der stark ionisch gebundenen Adsorptive und die Oberflächendipolmente berechnen.
Die Verfeinerungen des statistischen Modells sollen in Zukunft ausgeführt werden.

5 Literatur

5.1 Lehrbücher und Monographien

d'Ans,J., E.Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker
Berlin 1943
de Boer,J.H.: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen
Leipzig 1937
Brdicka,R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie
Berlin 1965
Cotton,F.A., G.Wilkinson: Anorganische Chemie
Weinheim/Bergstraße 1967
Coulson,L.A.: Valence
Oxford 1952
Eucken,A.: Lehrbuch der Chemischen Physik
Leipzig 1944
Gombás,P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Wien 1949
Gombás,P. (2): Pseudopotentiale
Wien 1967
Gray,D.E.: American Institute of Physics Handbook, Herausgeg. v. D.E.Gray etal., New York 1957
Handbook of Chemistry and Physics, 47. Edition
Herausgeg. durch Chemical Rubber Co
Haug,A.:Theoretische Festkörperphysik 1
Wien 1964
Hayward,D.O., B.M.W.Trapnell: Chemisorption
London 1964
Hückel,E.: Adsorption und Kapillarkondensation
Leipzig 1928
Kaminsky,M.: Atomic and ionic imoact phenomena on metal surfaces
Berlin 1965
Little,L.H.: Infrared Spectroscopy of adsorbed species
London 1966
Moesta,H.: Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen
Berlin 1968
Nesmeyanov,A.N.: Vapor, Pressure of the Elements
London 1963
Pauling,L.: Die Natur der chemischen Bindung
Weinheim 1962 (Neuauflage)
Preuß,H.W.: Quantentheoretische Chemie 1
Mannheim 1963
Schottky,W., H.Rothe: Physik der Glühelektroden
in Hdb. d. Exp.-Physik, Leipzig 1928
Selwood,P.W.: Adsorption and collective paramagnetism
New York 1962
Stiefel,E.: Einführung in die Numerische Mathematik
Stuttgart 1961
Thomas,J.M., W.J.Thomas: Heterogeneous Catalysis
London 1967
Wolf,K.L.: Physik und Chemie der Grenzflächen
Berlin 1957

5.2 Andere Literatur

Andrews,M.R.: Evaporation of thorium from tungsten
Phys. Rev. 33 (1929) 454
Azizov,V.V., G.N.Shuppe: Emission and adsorption characteristics of faces of a tungsten single crystal
Sov. Phys. Sol. Stat. 7 (1966) 1591
Baldock,G.L.: Determination of the surface energy of a metal by molecular orbitals
Proc. Phys. Soc. A66 (1953) 1
Barbour,J.P., F.M.Charbonnier, W.W.Dolan, W.P.Dyke, E.E.Martin, J.K.Trolan: Determination of the surface tension and surface migration constants for tungsten
Phys. Rev. 117 (1960) 1452
Bardeen,J.: Theory of workfunction II
Phys. Rev. 49 (1936) 654
Becker,J.A.: Life history of adsorbed atoms, ions and molecules
N.Y. Acad. Sci. 58 (1954) 723
Bennett,A.J., L.M.Falicov: Theory of the electronic configuration of a metallic surface-adsorbate system
Phys. Rev. 151 (1966) 512
Bettler,P.C., G.Barnes: Field-emission studies of surface migration for W, Re.Ir.Rh.
Surf. Sci. 10 (1968) 165
de Boer,J.H., C.F.Veenemans: Adsorption of alkali metals on metal surfaces
Physica 1 (1934) 753
Brandon,D.G.: On field evaporation
Phil. Mag. 14 (1966) 803
Brattain,W.H., J.A.Becker: Thermionic and adsorption characteristics of thorium on tungsten
Phys. Rev. 43 (1933) 428
Brodd,R.J.: J. Phys. Chem. 62 (1958) 54
Broeder,J.J., L.L.v.Reijen, W.M.H.Sachtler, G.C.A.Schuit: Zur Frage des Bindungscharakters bei der Chemisorption von Wasserstoff an Übergangsmetallen
Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik.Chem. 60 (1956) 383
Bulirsch,R., J.Stoer: Numerical Quadrature by Extrapolation
Num. Math. 9 (1967) 271
Calverley,A.: Determination of the surface tension of liquid tungsten by the drop-weight-method
Proc. Phys. Soc.(London) 870 (1957) 1040
Collins,R.A., B.H.Blott: Field emission workfunction of uranum on tungsten
Surf. Sci. 9 (Jan. 1968) 1
Collins,R.A., B.H.Blott: Adsorption and nucleation of zirconium on tungsten
Surf. Sci. 10 (Jun. 1968) 348)
Cremer,E.: Compensationseffect in heterogenous Catalysis
Adv. Cat. 7 (1955) 75
Culver,R.V., F.C.Tompkins: Surface potentials and adsorption processon metals.
Adv. Cat. 11 (1959) 67
Datz,S., E.H.Taylor, Ionization on platinum and tungsten surfaces I
J. Chem. Phys. 25 (1956) 389

Drowart,J., P.Goldfinger: Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen
Angew. Chem. (1967) 589

Eberhagen,A.: Änderung der Austrittsarbeit von Metallen durch eine Gasadsorption
Fortschr. d. Phys. 8 (1960) 245

Ehrlich,G.: Atomic Processes at solid surfaces
Ann. Rev. Phys. Chem. 17 (1966) 295

Eley,D.D.: A calculation of heats of chemisorption
Disc. Far. Soc. 8 (1950) 34

Engelmaier,R.E.Stickney: Adsorption studies based on thermionic emission measurements
Surf. Sci. 11 (1968) 370

Evans,R.C.: The positive ion work function of tungsten for the alkali metals
Proc. Roy. Soc. 139 (1932) 604

Frenkel,J.: Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen
Z. Phys. 26 (1924) 117

Gavrilyuk,V.M., V.K.Medvedev: Adsorption of barium atoms and carbon monoxide molecules on the 113 Face of a tungsten single crystal
Sov. Phys. Sol. State 4 (1963) 1737

Gombàs,P.: Über die Bindung des N_2-Moleküls im Rahmen der statistischen Theorie
Z. Phys. 152 (1958) 397

Gombàs,P.: Statistische Behandlungsweise des N_2-Moleküls
Acta Phas. Hung. 9 (1958/59) 461

Gomer,R., J.K.Hulm: Adsorption and diffusion of Oxygen on Tungsten,
J. Chem. Phys. 27 (1957) 1363

Godwin,R.P., E.Lüscher: Desorption energies of gold and copper on a clean tungsten surface
Surf. Sci. 3 (1965) 42

Gordy,W.: Interpretations of nuclear quadrupol couplings in molecules
J. chem. Phys. 19 (1950) 792

Gordy,W., W.J.O.Thomas: Electronegativities of the elements
J. Chem. Phys. 24 (1956) 439

Grimley,T.B.: Wave mechanics of the surface bond in chemisorption
Adv. Cat. 12 (1960) 1

Grimley,T.B.: The indirect interaction between atoms or molecules adsorbed on metals
Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 751

Gundry,P.M., F.C.Tompkins: Chemisorption of Gases on metals
Quart. Rev. 14 (1960) 257

Gutbier,H.: Über den Zusammenhang zwischen effektiver Atomladung und Bildungswärme einer Verbindung
Z. f. Natf. 19a (1964) 1154

Hannay,N.B., C.P.Smyth: The dipole moment of hydrogen fluoride and the ionic character of bonds
J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 171

Hertel,G.R.: The first Ionization potentials of the lanthanides
J. chem. Phys. 48 (1968) 2053

Hickmott,T.W.: Interaction of hydrogen with tungsten
J. chem. Phys. 32 (1960) 810

Higuchi,I.T.Ree, H.Eyring: Adsorption kinetics II, nature of the adsorption bond
J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 1330
Hinze,J.: Elektronegativität der Valenzzustände
Fortschritte d. chem. Forschung 9 (1968) 448
Hughes,F.L.: Mean adsorption lifetime of Rb on etched tungsten single crystals: neutrals
Phys. Rev. 113 (1959) 1036
Hughes,F.L., H.Levingstein: Mean adsorption lifetime of Rb on etched tungsten single crystals:ions
Phys. Rev. 113 (1959) 1029
Hughes,F.L., H.Levingstein, R.Kaplan: Surface properties of etched tungsten single crystals
Phys. Rev. 113 (1959) 1023
Jones,J.P.: The adsorption of copper on tungsten
Proc. Roy. Soc. London A284 (1965) 469
Kaminsky: Mean residence times of alkali ions on polycrystalline tungsten surfaces
Ann. Phys. 18 (1966) 53
Koutecký,J.: Quantum Chemistry of crystal surfaces
Adv. Chem. Phys. 9 (1965) 85
Langmuir,I.: The electron emission from thoriated tungsten filaments
Phys. Rev. 22 (1923) 357
Langmuir,I.: Monolayers on solids
J. Chem. Soc. Jan. 1940, 511
Levine,J.D., E.P.Gyftopoulos: Workfunction variation of metal coated by metallic films
J. Appl. Phys. 33 (1962) 67
Levine,J.D., E.P.Gyftopoulos: Adsorption physics of metallic particles I, atom and ion desorption energies
Surf. Sci. 1 (1964) 171
Madey,T.E., A.A.Petrauskas, E.A.Coomes: Thermal desorption of Sr. from W
J. Chem. Phys. 42 (1965) 479
Malone,J.G.: The electric moment as a measure of the ionic nature of covalent bonds
J. Chem. Phys. 1 (1933) 197
Manning,M.F., M.I.Chodorow: Electronic energy bands in metallic tungsten
Phys. Rev. 56 (1939) 787
Mc Caroll: Surface interactions of iodine vapor with tungsten
J. chem. Phys. (1969)
Moisewitsch,B.L.: Electronaffinities of atoms and molecules
Adv. Atom and Mol. Phys. 1 (1965) 61
Moore,S.E., H.W.Allison: Adsorption of strontium and of barium on tungsten
J. Chem. Phys. 23 (1955) 1609
Mulliken,R.S.: A new electroaffinity scale
J. Chem. Phys. 2 (1934) 782
Mulliken,R.S.: Molecular compounds and their spectra
J. Am. Chem. Sci 74 (1952) 578
Nefedow,W.: Bestimmung der Atomladungen in Molekülen mit Hilfe von Röntgenemissionsspektren
Phys. stat. sol. 2 (1962) 904
Pollard,W.G.: Exchange forces between neutral molecules and a metal surface
Phys. Rev. 60 (1941) 578

Popp,G.: Über Oberflächenionisation und Oberflächendiffusion von Kalium auf Wolfram
Ann. d. Phys. 13 (1964) 116

Rasor,N.S., C.Warner: Correlation of emission process for adsorbed alkalifilms on metal surfaces
J. Appl. Phys. 35 (1964) 2589

Romanov,A.M.: Ionization of lithium on tungsten
Sov. Phys. Techn. Phys. 2 (1958) 1125

Sandejas,J.S., J.B.Hudson: The adsorption of cadmium on tungsten aus: Fundamentals of Gas-Surface-Interactions, ed. by H.Saltsburg et al. A
Academic Press New York 1967 Seite 271

Scheer,M.D., J.Fine: Kinetics of Cs^+ desorption from tungsten
J. Chem. Phys. 37 (1962) 107

Scheer,M.D., J.Fine: Kinetics of desorption II
J. Chem. Phys. 38 (1963) 307

Schmidt,L., R.Gomer: Adsorption of potassium on tungsten
J. Chem. Phys. 42 (1965) 3573

Schmidt,L.: Adsorption of barium on tungsten: Measurements on individual crystal planes
J. Chem. Phys. 46 (1967) 3830

Schroen,W.: Absolutmessung der Ionisierungsausbeute von Alkaliatomen auf Metalloberflächen
Z. Phys. 176 (1963) 237

Schürle,W.: 1969 Private Mitteilung, Physik. Inst. Marburg/L.

Sheldon,J.W.: Use of statistical field approximation in molecular physics
Phys. Rev. 99 (1955) 1291

Shelton,H., A.Y.H.Cho: Evaporative lifetimes of Cu, Cr, Be, Ni, Fe, Ti on W
J. Appl. Phys. 37 (1966) 3544

Smoluchowski,R.: Anisotropy of the electronic workfunction of metals
Phys. Rev. 60 (1941) 661

Starodubtsev,S.V.
J. Exp. Theor. Phys. 19 (1949) 215

Stevenson,D.P.: Heat of chemisorption of hydrogen in metals
J. Chem. Phys. 23 (1955) 203

Sugiyama,A.: Theory of formation energy of the external and the internal surface for free electron metals
J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 965

Swanson,L.W., R.W.Strayer, E.C.Cooper, F.M.Charbonnier:
Ann. Rep. Nasa Contr. No NASw-458 (1963)

Swanson,L.W., R.W.Strayer, C.J.Bennette:
Rept. No 1 Nasa Contr. NAS3-2596 (1963)

Swanson,L.W., R.W.Strayer, L.E.Davis: Desorption, mobility and workfunction change of mercury on tungsten and molybdenum
Surf. Sci. 9 (1968) 165

Swanson,L.W.(2), R.W.Strayer: Field-electron-microscopy of Cesium layers on various refractory metals: work function change
J. Chem. Phys. 48 (1968) 2421

Taylor,J.B., I.Langmuir: The evaporation of atoms, ions and electrons from cesium films on tungsten
Phys. Rev. 44 (1933) 423

Thorn,R.J.: Chemical phenomena at high temperature
Ann. Rev. Phys. Chem. 17 (1966) 83
Topping,J.: On the mutual potential energy of a plane network of doublets
Proc. Roy. Soc. (London) A114 (1927) 67
Toya,T.: Theory of Chemisorption on metall surface
J. Res. Inst. Cat. (Hokkaido) 6 (1958) 308
Toya,T.: Theory of adsorption of hydrogen atom on metal-surface II
J. Res. Inst. Cat. (Hokkaido) 6 (1961) 209
Trischka,J.W.: Relation between the constants in the Arrhenius-equation for alkali ions desorbed in vacuum from contaminated metal surfaces
J. Chem. Phys. 39 (1963) 1357
Utsugi,H., R.Gomer (1): Field desorption of Cs from W
J. Chem. Phys. 37 (1962) 1230
Utsugi,H., R.Gomer (2): Field adsorption of Ba from W
J. Chem. Phys. 37 (1962) 1706
Wassmuth, Dissertation 1969, Physik. Inst. Marburg/L.
Weiershausen,W.: Oberflächenionisation und Oberflächenoxydation einiger seltenen Erden an W und Re
Ann. d. Phys. 15 (1965)
v.Weizsäcker,C.F.: Zur Theorie der Kernmassen
Zs. f. Phys. 96 (1935) 431
Wilmhurst,J.K.
J. Phys. Chem. 62 (1958) 631
Woronin,W.B.: Austrittsarbeit des Systems Scandium-Wolfram
Sol. Stat. Phys. 9 (1967) 2242 (russ.)
Zingermann,Y.P., V.A.Ischuk, V.A.Morozovski (1): Electronic and adsorptive properties of films of Ba-atoms on tungsten
Sov. Phys. Sol. Stat. 2 (1961) 2030
Zingermann,Y.P., V.A.Ischuk, V.A.Morozovski (2): Adsorption of atoms of the alkali earth group by polycristalline W
Sov. Phys. Sol. State 3 (1961) 760
Zingermann,Y.P., V.A.Ischuk (3): The problem of the adsorption of barium on tungsten
Sov. Phys. Sol. Stat. 4 (1963) 1618

6 Figurenverzeichnis

Figur		Seite
1	Die relative Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit von der Bedeckung	14
2	$\theta/\Delta\varphi$ in Abhängigkeit von $\theta^{3/2}$	16-18
3	Die gemessenen Dipolmomente μ an reinen W-Oberflächen, aufgetragen gegen $\chi^{P}_{As}(W) - \chi^{P}_{Av}$ bzw. $\chi^{PM}_{As} - \chi^{P}_{Av}$	24
4	Die gemessenen Dipolmomente μ an reinen W-Oberflächen, aufgetragen gegen $\varphi_{As}(W) - \varphi_{Av}$	26
5	Die gemessenen Dipolmomente an reinen W-Oberflächen, aufgetragen gegen $\varphi_{As}(W) - I_{Ar}$	28
6	Das Levine-Gyftopoulos-Modell der Bindung von Metalladsorptiven an Wolfram	29
7	Die gemessenen Dipolmomente an reinen W-Oberflächen, aufgetragen gegen $(\varphi_{As}(W) - \varphi_{Av})\cos\beta$ zur Nachprüfung des Levine-Gyftopoulos-Modells	30
8	Die Paulingschen Elektronegativitäten	32
9	Die Elektronenaustrittsarbeiten der Elemente	33
10	Die Ionisierungsenergien der Elemente	34
11	Die Radien der Atome bzw. Ionen	38
12	Die Abstände d_o von der Oberfläche, bei denen sich nach Gl.(43) die aus den Messungen gemittelten Adenergien ergeben, aufgetragen gegen r_{Ion1+}	51
13	Die Abstände d_o von der Oberfläche, bei denen sich nach Gl.(43) die aus den Messungen gemittelten Adenergien ergeben, aufgetragen gegen $r_{IonExtr+}$	52
14	Die aus den Messungen gemittelten Adenergien, aufgetragen gegen E_{SAv}	57
15	Die Adenergien in Abh. von der Ordnungszahl N	59
16	Die aus den Messungen gemittelten Adenergien, aufgetragen gegen E_{SAv}	61

17	Die aus den Messungen gemittelten Adenergien, aufgetragen gegen $D(Av_2)$	63
18	Die Abhängigkeit von E_a/E_i bzw. E_a/E_n von der rel. Ladung im Higuchi-Brodd-Modell	71
19	Die gemessenen reziproken präexponentiellen Faktoren, aufgetragen gegen die gemessene Adenergie	80
20	Die Wechselwirkungsenergien im Toya-Modell	89
21	Die Elektronenverteilung an einer ebenen geometrischen Oberfläche eines Frei-Elektronen-Metalls	94
22	Kubisch raumzentriertes Gitter, welches aus Wigner-Seitz-Zellen zusammengesetzt ist	96
23	Wahl der Koordinatensysteme	100
24	Die Coulombwechselwirkungsenergie E_c	103
25	Die qualitative Abhängigkeit der kinetischen, der Austausch- und Weizsäckerwechselwirkungsenergie	105
26	Wahl der Koordinatensysteme	110
27	Die reziproke Länge λ der Atome	113
28	Vergleich der in 3.3.5.1 berechneten Elektronendichten mit genaueren Dichten	114
29	Die im stat. Modell berechnete Adenergie E_a^{Re} in Abh. von der Integrationsgrenzzahl Rg	117
30	Die Wechselwirkungsenergien eines Atoms mit dem Metall	118
31	Die Adenergie E_a in Abhängigkeit von der Ordnungszahl N, berechnet nach unserem Modell	119
32	Die Vibrationsfrequenzen	120
33	Der Bindungsabstand d_o	121

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle		Seite
1	Die gemessenen Oberflächendipolmoments und die Bedeckungen σ_{Extr}	20
2	Die Dipolmomente an polykristallinen reinen W-Oberflächen, berechnet nach Gl.: $\mu = 2 e d_o$	37
3	Die gemessenen Adenergien und Lebensdauern τ_o	42-45
4	Vergleich der Differenzen zwischen gemessener mittlerer Adenergie und metallischer Bindungsenergie mit $\chi^P_{As} - \chi^P_{Ar}$	55
5	Vergleich der aus Fig.16 bestimmten b-Werte mit den von Levine-Gyftopoulos errechneten Werten	60
6	Berechnung der Adenergien von H,O,N,J nach der Eley-Methode	66
7	Berechnung der Adenergien von H,O,N,J nach der Stevenson-Methode	66
8	Berechnung der Adenergien der Metalle an W nach der Stevensonmethode	67
9	Berechnung der Adenergien nach der Levine-Gyftopoulos-Methode	75
10	Berechnung der Adenergien nach der von Moesta modifizierten Levine-Gyftopoulos-Methode	78
11	Der lineare logarithmische Kompensationseffekt bei der Desorption von eigenbedeckten W-Oberflächen	82

8 Abkürzungen, die in den Abschnitten 1 bis 4 häufiger vorkommen

A:	Elektronenaffinität
a:	verschiedene Bedeutung, meist Proportionalitätsfaktor
b:	definiert durch $b = \frac{E_a}{\sqrt{E_{SAs}\, E_{SAv}}}$
d:	Abstand des Adsorpt von der Metalloberfläche
d_o:	Gleichgewichtsabstand des Adsorpt von der Metalloberfläche
D ( )	Dissoziationsenergie am absoluten Nullpunkt
E:	Energie
E_a	Adenergie für Atomdesorption (1.2)
E_a^+:	Adenergie für positive Ionendesorption (1.2)
E_S	Sublimationsenergie am absoluten Nullpunkt
E_{SAv}:	" " " " des Adsorptiv
	" " " " " Adsorbens
E_i:	ionischer Anteil der Adsorption (2.2.4.2; 2.2.4.3)
E_n:	nichtionischer Anteil d. " (2.2.4.2; 2.2.4.3)
E_{Ges}:	Gesamte Energie des Systems Adsorptiv + Adsorbens (E_{Ges} = 0, wenn Abstand Adsorptiv-Adsorbens sehr groß)
E_C:	Coulombenergie
E_W, E_{Weiz}:	Weizsäckerenergie
E_K, E_{Kin}:	Kinetische Energie
E_{Aus}, E_A:	Austauschenergie
e:	Elementarladung
h:	Plancksche Konstante
I:	Ionisierungsenergie
j:	Stromdichte
j^o:	atomare Desorptionsstromdichte
k:	Boltzmannkonstante
k_o:	präexponentieller Faktor der Frenkelgl. für atomare Desorption (1.2)
k_+	präexponentieller Faktor der Frenkelgl. für positive Ionendesorption
k_F:	Fermigrenzwellenzahl
K	Abkürzung für Adsorptivkern
m_e:	Elektronenmasse
N:	Ordnungszahl
N_A	Avogadrokonstante

P :	Desorptionswahrscheinlichkeit (1.2)
	Proportionalitätsfaktor (2.2.2.4.3)
Q:	Ladung
Q_{At}:	Ladung des Adsorpt (2.1.5)
q_{At}:	$=\frac{Q_{At}}{e}$: relative Ladung des Adsorpt
$r...$:	Radien der Atome bzw. Ionen (Fig.11)
Re:	Integrationsgrenze (3.3.3.1)
T:	absolute Temperatur
T_i:	isokinetische Temperatur
T	als Index: Topping
α	Polarisierbarkeit
β	reziproke Elektronenrandlänge (3.3.2)
γ	spezifische Oberflächenenergie
ε_o	Dieelektrizitätskonstante
ε_i	Einteilchenenergieniveaus
γ	spezifische Oberflächenenergie
θ	Bedeckungsgrad
$\varkappa_K, \varkappa_A, \varkappa_W$	Proportionalitätskonstanten bei der kinetischen, der Austausch- und Weizsäckerenergie
λ	Konstante in Atomelektronenverteilung (3.3.5.1)
μ	Dipolmoment des Adsorpt an der Oberfläche
ν	verschiedene Bedeutung
ν_o	Vibrationsfrequenz des Adsorpt senkrecht zur Oberfläche
ρ_M	Metallelektronendichte
ρ_o	Elektronendichte im Metall weit entfernt von der Oberfläche
ρ_A	Elektronendichte im Adsorptiv-atom
ρ_+	Auf die Elektronenladung bezogene positive Ladungs= dichte des Metalls
σ	Oberflächenbedeckung (1.2)
σ_{Extr}	" bei maximaler Austrittsarbeits= änderung
τ_o	$=1/k_o$ genannt: "reziproker präexponentieller Faktor" oder "Lebensdauer" bei T =
φ	Elektronenaustrittsarbeit oder Winkel
φ_{Av}	" des Adsorptivmetalls
φ_{As}	" des Adsorbens
$\Delta\varphi, \Delta\varphi(\sigma)$	Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bei Bedeckung
$\Delta\varphi_{Ob}$	Oberflächenanteil der Austrittsarbeit
χ	Elektronegativität (verschiedene Indices: siehe 1.2)

Herrn Prof. Dr. W. Walcher danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse bei ihrer Durchführung.
Herrn Dr. H. Wagner danke ich für die Hilfe, die er mir während meiner Ausbildung gewährt hat.

Lebenslauf

Am 1.2.1938 wurde ich, Georg Friedrich Hermann Wahl, als Sohn des Studienrates Georg Wahl und seiner Ehefrau Katharina Wahl, geb. Petersen, in Schwerin/M. geboren. In Schwerin wurde ich im September 1944 eingeschult. Von 1953 bis 1955 besuchte ich die Oberschule in Rostock. Nach unserer Übersiedlung in die Bundesrepublik im März 1955 legte ich Ostern 1958 in Oldenburg (O. in der Hindenburg-Schule (naturwissenschaftlicher Zweig) die Reifeprüfung ab.
Im Sommersemester 1958 begann ich in Marburg/L. das Physikstudium. Das SS. 1959 unterbrach ich krankheitshalber. Nach bestandenem Vordiplom am 9.5.1961 studierte ich je ein Semester in Bonn (WS 61/62) und in München (SS 62). Im WS 1962/63 begann ich im Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L. mit der Diplomarbeit, die ich mit der Diplomprüfung am 27.7.1965 beendete. Im Anschluß an das Diplom beschäftigte ich mich ein Jahr mit der Auswertung von Kennlinien-Messungen an einer Plasmaionenquelle. Dann übernahm ich im Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L. vorliegende Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bopp, Dürr, Ecker, Flügge, Gradmann, Hückel, Jaeckel, Koppe, Kamke, Madelung, Mann, Petzold, Riezler, Walcher, Wolter in Physik,

Eichler, Heinz, Klingen, Krull, Kowalsky, Peyerimhoff, Schöneborn, A.Schmidt, Schütte, Unger in Mathematik,

Pfeil, Dimroth in Chemie.